

Berichte
aus dem

Institut für Meereskunde

an der
Christian-Albrechts Universität zu Kiel

Nr. 253

DOI 10.3289/IFM-BER-253

**Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
in der marinen Atmosphäre:**

**Bestand, Herkunft und Massenbilanzen
über Nord- und Ostsee**

von

Birgit Quack

Mai 1994

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden durch

Institut für Meereskunde
Abteilung Meereschemie
Düsternbrooker Weg 20

D-24105 Kiel

ISSN 0341 - 8561

Abstract

Volatile halogenated hydrocarbons and other organic substances were determined in the marine atmospheric boundary layer of the North Sea and the Baltic Sea. The preconcentration and analysis of the organic compounds were developed and optimized. The substances were trapped on Tenax GR and Carbosieve SIII adsorption tubes. They were analyzed by high resolution gas-chromatography on coupled capillary columns and a tandem detector, consisting of an electron-capture-detector (ECD) and a flame-ionisation-detector (FID) after thermal desorption. It was possible to separate and detect more than 170 compounds, including bromo-, chloro- and iodo- C_1 - C_6 hydrocarbons, several alkylnitrates and nonmethane hydrocarbons with concentrations in the ng-range. The concentrations of 18 chlorinated and brominated compounds were determined. Data were obtained from some 300 samples taken on several cruises and at different coastal sites. The distributions of the substances were related to environmental parameters such as wind direction, air masses, atmospheric layer, windspeed, rain, seasonal and regional differences. More than 130 ECD-active substances were identified in the north-European marine atmosphere. They were grouped into anthropogenic, biogenic and atmospherically produced compounds, some of which have more than one source.

A detailed study was made of the concentrations and the relations with environmental parameters of three anthropogenic chlorine compounds (tetrachloroethylene, trichloroethylene, 1,2-dichloroethane) and five bromine compounds with anthropogenic and biogenic sources (dibromomethane, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, 1,2-dibromoethane, tribromomethane). North-Atlantic air masses have lower concentrations of the anthropogenic chlorinated substances than continental air masses. The origin of the air mass is a dominant factor influencing the atmospheric concentration of these substances over the north-European seas. Each brominated compound appears in similar concentrations in all air masses, differences in their marine atmospheric concentrations are mainly due to local sources.

It was found during two years of observation that characteristic concentrations of anthropogenic compounds such as tetrachloroethene and trichloroethene were about three times higher in marine background air in springtime (140 and 30 ng/m^3 , respectively) than in summer (45 and 10 ng/m^3 , respectively). The main factor is the difference in atmospheric circulation and photochemical processes. The concentrations of the brominated compounds did not show this seasonal influence.

Tetrachloroethene and trichloroethene are useful tracers for air masses in the area of the North Sea and the Baltic Sea. Their concentration ratio was between 1 and 2 in anthropogenically contaminated air masses. A photochemically aged air mass, reaching the area mainly with northerly to westerly winds, showed increased ratios of more than 3 (sum of concentration in spring < 350 ng/m^3 , in summer < 150 ng/m^3). The background concentrations in these airmasses showed a lower level of the chlorinated anthropogenic substances than during the 80's, most likely due to declines of emissions.

The air-sea exchange of the compounds was calculated according to the model of Liss & Slater. The sea acted as a source for most of the compounds from spring to autumn. The emissions contributed about 10 % of the amounts of trichloroethene and 1 % of tetrachloroethene transported over the North Sea. The data suggests that the anthropogenic substances enter the North Sea and the Baltic Sea mainly through rivers and atmospheric input in winter. Comparison with the anthropogenic tracers showed that 1,2-dibromoethane reaches the marine atmosphere from anthropogenic sources, and the sea acts mainly as a sink. A calculation was made of the atmospheric residence time in the North Sea and Baltic Sea areas of those brominated hydrocarbons, reaching the atmosphere mainly from seawater. This resulted in 30 days for dibromomethane, 104 days for bromodichloromethane, 14 days for chlorodibromomethane and 9 days for tribromomethane.

Inhaltsverzeichnis

Liste der Abbildungen	VI
Liste der Tabellen	IX
Liste der Abkürzungen	X
1 Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung	3
1.2 Gliederung der Arbeit	4
2 Faktoren, die die Variabilität von atmosphärischen Spurenstoffkonzentrationen bewirken und Modelle	5
2.1 Quellen	5
2.1.1 Biogene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe und Folgeprodukte	5
2.1.2 Anthropogene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe	7
2.1.3 Verbindungen mit mehreren Quellen für die Atmosphäre	8
2.1.4 Kohlenwasserstoffe	9
2.1.5 Atmosphärenchemisch-erzeugte Verbindungen (Alkylnitrate)	9
2.2 Transport und meteorologische Grundlagen	11
2.2.1 Atmosphärische Zirkulation, Luftmassen	11
2.2.2 Vertikalbewegungen, Schichtung	15
2.2.3 Transportbereiche und Zeitskalen für atmosphärische Prozesse	17
2.3 Verweilzeiten und Senken der leichtflüchtigen Verbindungen in der Atmosphäre	18
2.3.1 Physikalischer Austrag von Halogenkohlenwasserstoffen aus der Atmosphäre	19
2.3.2 Abbauprozesse in der Atmosphäre	20
2.4 Henry-Konstanten	24

2.5	Air-Sea Exchange (Gasaustausch zwischen Luft und Meerwasser)	26
2.6	Modelle für die Interpretation und Bilanzierung der atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Verbindungen	31
3	Material und Methoden	35
3.1	Methode zur Analyse der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe und weiterer organischer Spurenverbindungen in der Atmosphäre	35
3.2	Qualitative Analyse (Charakterisierung der Komponenten des Analyse- Systems)	36
3.2.1	Adsorbentien	37
3.2.2	Vorbereitung der Probennahme	41
3.2.3	Probennahme	42
3.2.4	Thermodesorption	43
3.2.5	Das gaschromatographische System	46
3.2.5.1	Gaschromatographie	46
3.2.5.2	Grundlagen zur Auswahl der Trennsäulen	46
3.2.5.3	Trägergase	48
3.2.5.4	Tandem-Detektoraufbau	48
3.2.5.5	Praktische Durchführung der gaschromatographischen Analyse	49
3.3	Quantitative Analyse	61
3.3.1	Voraussetzungen für die Quantifizierung	61
3.3.2	Quantifizierung, praktische Durchführung	62
3.3.2.1	Eichungen und Nachweisgrenzen	62
3.3.2.2	Kalibrierkurven und Berechnung	66
3.4	Weitere Versuche zur Identifizierung und Quantifizierung	69
3.5	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	69
3.6	Untersuchung einer Luftprobe auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen	71

3.7	Zusammenfassung der Leistungsfähigkeit der angewendeten Methode zur Bestimmung der leichtflücht. Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre . . .	72
4	Übersicht über die Probennahmekampagnen	74
4.1	Meteorologie der Probennahmegebiete	74
4.2	Probennahmekampagnen	75
5	Qualitative Ergebnisse der Meßkampagnen und Diskussion	78
5.1	Verbindungen anthropogener Quellen in den Luftproben (Gruppe a)	81
5.2	Atmosphärenchemisch erzeugte Verbindungen, Alkylnitrate (Gruppe c)	83
5.3	Verbindungen biogener und anderer natürlicher Quellen in den Luftproben (Gruppe b)	85
5.4	Verbindungen mit mehreren Quellen in den Luftproben	87
5.5	Kohlenwasserstoffe in den Luftproben der Nord- und Ostsee	87
5.6	Gesamtcharakteristik der Luftproben über Nord- und Ostsee (ECD-aktive Verbindungen unterschiedlicher Quellen und Vergleich mit FID-Mustern) . . .	89
6	Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe über Nord- und Ostsee	93
6.1	Quantitative Ergebnisse der Meßkampagnen	97
6.1.1	Probennahmekampagne 1	99
6.1.2	Probennahmekampagne 2	100
6.1.3	Probennahmekampagne 3	103
6.1.4	Probennahmekampagne 4	103
6.1.5	Probennahmekampagne 5	103
6.1.6	Probennahmekampagne 6	104
6.1.7	Probennahmekampagne 7	118
6.1.8	Probennahmekampagne 8	118
6.1.9	Probennahmekampagne 9	119
6.2	Übersicht über die quantitativen Ergebnisse der Verbindungen	119

7	Vergleich mit Literaturdaten	123
8	Bilanz der bromierten Verbindungen	124
9	Korrelationen der Verbindungen während der Meßkampagnen	125
10	Meteorologische und regionale Einflüsse auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre	127
10.1	Lufttemperatur	127
10.2	Windrichtung	128
10.3	Luftmassen	130
10.4	Atmosphärische Schichtung	133
10.5	Windgeschwindigkeit	134
10.6	Regen	135
10.7	Saisonale Unterschiede	136
10.8	Regionale Einflüsse auf die Konzentrationen der Verbindungen und Erläuterungen für lokale Konzentrationsanstiege (Quellen)	137
10.9	Zusammenfassung der Einflußfaktoren auf die atmosphärischen Konzentrationen der chlorierten und bromierten Verbindungen über Nord- und Ostsee	139
11	Konzentrationsverhältnisse in den Luftproben	140
12	Nord- und Ostsee als Quelle oder Senke für die leichtflüchtigen Verbindungen (Air-Sea Exchange)	146
13	Massenbilanzen	154
13.1	Transporte, Herkunft und Verbleib der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe über der offenen Nordsee	154
13.1.1	Box-Modell (Lagrangescher Ansatz) - Berechnung von Austauschgeschwindigkeiten	155
13.1.2	Bilanzierung von Transport und Senken in einem Zeitraum von 10 Tagen über der offenen Nordsee (Eulerscher Ansatz)	157
13.2	Atmosphärengehalte, Transporte, Air-Sea Exchange im Bereich der Nord- und Ostsee während verschiedener Jahreszeiten	159
14	Quellen der atmosphärischen leichtflüchtigen Verbindungen für den Nord- und Ostseeraum	163

15	Kreisläufe der anthropogenen Verbindungen	165
16	Lebenszeiten der bromierten natürlichen Verbindungen	166
17	Zusammenfassung	169
18	Literaturverzeichnis	172

Anhang 1: Material und Methode

Anhang 2: Meteorologie

Anhang 3: Daten

Liste der Abbildungen

- Abb. 1: Der vertikale Aufbau der Erdatmosphäre (11)
- Abb. 2: Die großräumige Zirkulation der terrestrischen Atmosphäre auf der Nordhalbkugel (12)
- Abb. 3: Die atmosphärische Grenzschicht (16)
- Abb. 4: Die Grenzfläche zwischen durchmischem Wasser und durchmischter Atmosphäre (26)
- Abb. 5: Zusammenhang zwischen Transfergeschwindigkeit und der Windgeschwindigkeit (28)
- Abb. 6: Box-Modell für Austauschrechnungen (Lagrangescher Ansatz) (32)
- Abb. 7: Box-Modell für Bilanzierung der Prozesse (Eulerscher Ansatz) (34)
- Abb. 8: Methode zur Analyse der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre (37)
- Abb. 9: Betriebsbedingungen des optimierten Automatic-Online-Desorbers (45)
- Abb. 10: ECD-Chromatogramm einer Standardlösung, Säulenkombination 1 (51)
- Abb. 11: ECD-Chromatogramm einer Luftprobe, Säulenkombination 1 (52)
- Abb. 12: ECD-Chromatogramm einer Standardlösung, Säulenkombination 2 (54)
- Abb. 13: ECD-Chromatogramm einer Luftprobe, Säulenkombination 2 (55)
- Abb. 14: FID-Chromatogramme a) Standard b) Luftprobe, Säulenkombination 2 (56)
- Abb. 15: ECD-Chromatogramm einer Standardlösung, Säulenkombination 3 (58)
- Abb. 16: ECD-Chromatogramm einer Luftprobe, Säulenkombination 3 (59)
- Abb. 17: ECD-Chromatogramm eines Lösungsmittelblanks, Säulenkombination 2 (63)
- Abb. 18: FID-Chromatogramm eines Lösungsmittelblanks, Säulenkomb. 2 (63)
- Abb. 19: ECD-Response eines 100 pg-Standards (64)
- Abb. 20: Kalibrierkurven verschiedener Verbindungen und Konzentrationsbereiche (67)
- Abb. 21: ECD-Chromatogramm mit Alkylnitrat, Säulenkombination 2 (80)

- Abb. 22: Alkylnitratversuch: entstandene ECD-aktive Verbindungen, Säulenkombination 3 (82)
- Abb. 23: ECD- und FID-Chromatogramme der Luft über a, b) *Fucus vesiculosus* und c, d) *Rhodomela confervoides* (84)
- Abb. 24: ECD- und FID-Chromatogramme von Luftproben: a, b) Kieler Förde (Stadteinfluß), c, d) nördliche Ostsee (Küsteneinfluß) (86)
- Abb. 25: ECD- und FID-Chromatogramme von Luftproben: a, b) mittlere Ostsee (nördliche Winde), c, d) nördliche Nordsee (westliche Winde) (88)
- Abb. 26: ECD- und FID-Chromatogramme von Luftproben: a, b) Nordseeinsel Sylt, (biogener Einfluß), c, d) Nordseeinsel Sylt (biogener Einfluß) (90)
- Abb. 27: ECD- und FID-Chromatogramme von Luftproben: a, b) schwedische Westküste (Halbinsel Särö), c, d) mittlere Ostsee (nördliche Winde) (92)
- Abb. 28: ECD- und FID-Chromatogramme von Luftproben: a, b) zentrale Nordsee (polare Luftmasse), c, d) Arktischer Ozean (südl. Winde über Grönland) (94)
- Abb. 29: ECD- und FID-Chromatogramm von Luftproben: a, b) östliche Nordsee (polare Luftmasse), c, d) finnischer Meerbusen (Stadteinfluß) (96)
- Abb. 30: Mittlere Atmosphärengehalte leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während einzelner Phasen der Probennahmekampagnen (99)
- Abb. 31: Tetrachlorethen in der Kieler Förde und am Leuchtturm Kiel (100)
- Abb. 32: Probennahmeorte und Luftkonzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während Meßkampagne 2 (102)
- Abb. 33: Probennahmeorte während des Nordsee-Experimentes (Meßkampagne 6, Nordsee, September 1991) (105)
- Abb. 34: Meteorologische Parameter auf FS Alkor (zentrale Nordsee, September 1991) (106)
- Abb. 35: Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der zentralen Nordsee über FS Alkor während Meßkampagne 6 (16.-25.9.1991) (108)
- Abb. 36: Meteorologische Verhältnisse an allen Probennahmestationen (FS Alkor, FS Belgica, Nordseeplattform, Sylt, Westerhever) während der Meßkamp. 6 (110)
- Abb. 37: Herkunftsrichtung der mehrfachbeprobten Luftpakete (NOSE 1-27) während des Nordsee-Experimentes (111, 112, 113)
- Abb. 38: Luftkonzentrationen von Trichlorethen (40), Tetrachlorethen (65), 1,2-Dichlorethan (29) und 1,2-Dibromethan (64) an allen Probennahmestationen während des Nordsee-Experimentes, Meßkampagne 6 (16.-27.9.1991) (114)

- Abb. 39:** Luftkonzentrationen von Dibromchlormethan (62), Tribrommethan (73), Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41) an allen Probennahmestationen während des Nordsee-Experimentes, Meßkampagne 6 (16.-27.9.1991) (115)
- Abb. 40:** Windrichtungsabhängige Darstellung der Luftkonzentrationen aller Proben von Tetrachlorethen, Trichlorethen, Tribrommethan, Dibrommethan, Dibromchlormethan, Bromdichlormethan während Probennahmekampagne 6 (117)
- Abb. 41:** Korrelationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe, Vergleich von Frühjahrs- (Meßkampagne 2) und Herbstproben (Meßkampagne 6) Markierung besonderer Luftproben (126)
- Abb. 42:** Konzentrationen von Tetrachlorethen und Trichlorethen während Meßkampagne 2 in der südlichen Nordsee und der Elbmündung (128)
- Abb. 43:** Über verschiedene Windrichtungen gemittelte Luftkonzentrationen leichtflüchtiger Verbindungen über FS Alkor während der Meßkampagne 6 (129)
- Abb. 44:** Konzentrationen von Tetrachlorethen und Trichlorethen während Meßkampagne 8 und 72 h-Rückwärtstrajektorien (131)
- Abb. 45:** Tetrachlorethen und Trichlorethen in Abhäng. von der Mischungshöhe (133)
- Abb. 46:** Relative Konzentrationsverhältnisse einiger leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe mit unterschiedlich charakterisierten Bezugssubstanzen (141)
- Abb. 47:** Tetra- und Trichlorethenkonzentrationen in Abhängigkeit von ihren Konzentrationsverhältn. während verschiedener Meßkampagnen (142)
- Abb. 48:** Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen in einigen typischen Luftproben (143)
- Abb. 49:** Bromierte Halogenkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis zwischen Tetrachlorethen und Trichlorethen (145)
- Abb. 50:** Air-Sea Exchange im Herbst 1991 in der zentralen Nordsee (147)
- Abb. 51:** Air-Sea Exchange leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während dreier Meßkampagnen (149)
- Abb. 52:** Zusammenhang zwischen der atmosphärischen Tribrommethankonzentration und der Wassertemperatur in der zentralen Nordsee (153)
- Abb. 53:** Mehrfachbeprobung von Luftmassen über FS Alkor und FS Belgica, Parameter für die verwendeten Box-Modelle (154)
- Abb. 54:** Modell der Atmosphäre über Nord- und südl. Ostsee (160)

Liste der Tabellen

- Tab. 1: Synoptischer Luftmassenkalender für Mitteleuropa (14)
- Tab. 2: Bezeichnungen der atmosphärischen Transportbereiche (17)
- Tab. 3: Geschwindigkeitskonstanten atmosphärischer Reaktionen und Lebenszeiten halogener leichtflüchtiger Verbindungen (23)
- Tab. 4: Henry-Konstanten für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (25)
- Tab. 5: Ergebnisse der Adsorbentientests (40)
- Tab. 6: Absolute und relative Nachweisgrenzen der Methode und relative Fehler (65)
- Tab. 7: Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre. Ergebnisse der Analyse einer Doppelluftprobe (72)
- Tab. 8: ECD-aktive Substanzen in der Atmosphäre. Identifizierung, Bestand und Herkunft (79)
- Tab. 9: Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre von Nord- und Ostsee. Konzentrationsbereich, Mittelwert, prozentuale Standardabweichung, Medianwert (95)
- Tab. 10: Quellen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe, die eingehender diskutiert werden sollen und einige veröffentlichte Emissionsdaten (97)
- Tab. 11: Mittlere Atmosphärenkonzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während einzelner Phasen der Probennahmekampagnen (98)
- Tab. 12: Konzentrationen leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre, diese Arbeit und Literatur von 1972-1993 (122)
- Tab. 13: Bilanz der bromierten organischen Verbindungen im arktischen Ozean und über der Nordsee im September 1991 (125)
- Tab. 14: Vergleich der theoretischen Auswaschmenge durch Regen mit der beobachteten "Auswaschmenge" nach Durchzug von Regenfronten über FS Alkor während Meßkampagne 6 (16.-25.9.1991, zentrale Nordsee) (136)
- Tab. 15: Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe und ihre Verhältnisse zu Tetrachlorethen (65) in unterschiedlich charakterisierten Luftproben (143)
- Tab. 16: Air-Sea Exchange leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während dreier Meßkampagnen (148)
- Tab. 17: Austauschgeschwindigkeiten (zentrale Nordsee, September 1991) (156)

- Tab. 18:** Eulersche Bilanzierungen (zentrale Nordsee, September 1991) (158)
- Tab. 19:** Massenbilanzen der atmosphärischen Grenzschicht über Nord- und Ostsee, Air-Sea Exchange und Transporte während verschiedener Jahreszeiten (161)
- Tab. 20:** Atmosphärische Lebenszeiten bromierter Verbindungen über Nord- und Ostsee (167)

Liste der Abkürzungen

Al	FS Alkor
ASE	Air-Sea-Exchange
Be	FS Belgica
CB	Chemical Bonded
ECD	Electron-Capture-Detector
EPA	Environmental Protection Agency
Em	Elbemündung
FID	Flame-Ionisation-Detector
GLC	Gas-Liquid-Chromatography
GSC	Gas-Solid-Chromatography
HRGC	High-Resolution-Gas-Chromatography
K,S	Kattegat, Skagerrak
Kap	Kapitel
Ki	Kiel
mO	mittlere Ostsee
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health
nO	nördliche Ostsee
NR	Norwegische Rinne
Ns	Nordseeplattform
X	

O	Ostwind
PBL	Planetary-Boundary-Layer
PLOT	Porous-Layer-Open-Tubular
QSAR	Quantitative-Structure-Activity-Relationship
S	Südwind
sNo	südliche Nordsee (Ostwind)
sNw	südliche Nordsee (Westwind)
sO	südliche Ostsee
Sy	Sylt
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Wh	Westerhever
WCOT	Wall-Coated-Open-Tubular
zN	zentrale Nordsee

Bis zum Beginn der 70er Jahre wurde angenommen, daß Halogene nur als anorganische Gase in der Atmosphäre vorkommen und in dieser Form an den natürlichen geochemischen Kreisläufen der Elemente teilnehmen (Pearson, 1980; Cicerone, 1981). In den Jahren 1971 bis 1975 gelang es J.E. Lovelock und Mitarbeitern, organische Halogenkohlenwasserstoffe gaschromatographisch mit Hilfe eines hochsensitiven und selektiven Elektronen-Einfang-Detektors nachzuweisen (Lovelock, 1971, 1972, 1974, 1975; Lovelock et al., 1973). Dabei machten sie die überraschende Entdeckung, daß neben den in der Atmosphäre vermuteten anthropogenen Chlorfluorkohlenwasserstoffen auch andere flüchtige, halogenierte Kohlenwasserstoffe ubiquitär verbreitet sind, deren Herkunft zunächst nicht gedeutet werden konnte (Lovelock, 1973, 1975). Hinweise auf einen ozeanischen Ursprung der Substanzen konnten durch Untersuchungen der letzten 20 Jahre bestätigt werden.

Das Meerwasser enthält eine Reihe flüchtiger organischer Halogenkohlenwasserstoffe (Dyrssen & Fogelqvist, 1981; Klick & Abrahamson, 1992), die aus marinen Organismen (Gschwend, 1985; Manley & Dastoor, 1988) und chemischen Reaktionen (Zafiriou, 1975) stammen. Vor allem bromierte, jodierte sowie mit Chlor gemischthalogenierte Methane und Ethane können aus dem Meer in die Atmosphäre gelangen. Einige der Substanzen wurden in den 80er Jahren in der marinen Atmosphäre nachgewiesen (Berg, 1984; Penkett, 1985; Class & Ballschmiter, 1988).

In der Atmosphäre über den Ozeanen sind neben diesen natürlichen Verbindungen weltweit eine Reihe von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen identifiziert worden (Singh et al., 1983; Rasmussen & Khalil, 1983), die als industrielle Abfallstoffe ihren Weg über Flüsse oder die Luft in die marine Umwelt finden. Hier handelt es sich hauptsächlich um chlorierte und fluorierte Methane und Ethane sowie chlorierte Ethene, von denen bisher nur wenige allgemein bekannt wurden, z.B. Tetrachlorethen (Per) als Atem- und Lebergift aus Reinigungen und Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW) aus Spraydosen und Kühlschränken als "Ozonkiller". Das Meerwasser kann für diese Verbindungen je nach Kontaminationsgrad und vorliegenden Gleichgewichten eine Quelle oder Senke darstellen.

Einige Verbindungen besitzen sowohl biogene als auch anthropogene Quellen. Dazu gehören u.a. die bromierten Methane Tribrommethan, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan, die sowohl durch Organismen und durch chemische Reaktionen im Meerwasser (Class & Ballschmiter, 1988) als auch während der Wasserchlorierung (Rook et al., 1974; Helz & Hsu, 1978) und als Abfallprodukte von Kraftwerken (Fogelqvist et al., 1982) und der Papierindustrie (Suntio et al., 1988) in Meerwasser und Atmosphäre gelangen können. Die Quellen für die bromierten Halogenalkane der marinen Atmosphäre sind bis heute nicht hinreichend bekannt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß das Meerwasser als direkte oder indirekte Quelle über marine Organismen einen wesentlichen Anteil zum atmosphärischen Gehalt der Verbindungen beiträgt.

Trotz der intensiven Forschung in den letzten Jahren sind die Fragen nach den Gehalten der Atmosphäre und der Ozeane an organischen Spurenstoffen sowie nach ihren Quellen, Senken und Kreisläufen nur zu einem kleinen Teil beantwortet. Aufgrund der anthropogenen Emissionen vieler organischer Spurengase hat sich die Zusammensetzung der Erdatmosphäre grundlegend geändert (Prinn, 1988). Folgende Belange fordern u.a. zu Messungen der leichtflüchtigen organischen Halogenverbindungen auf, die nur einen verschwindend kleinen Teil des Gesamtgehaltes der gasförmigen Stoffe in der Atmosphäre ausmachen. Die Verbindungen besitzen eine große Bedeutung für die Kreisläufe der Elemente (Kritz, 1980) und für die oxidativen Kapazitäten der Atmosphäre. Sie reagieren mit OH-Radikalen zu verschiedenen polaren Folgeprodukten, die durch Regen aus der Atmosphäre ausgetragen werden (Pearson, 1980). Die durch Photolyse gebildeten Halogenatome

können troposphärisches (Barrie et al., 1988) und stratosphärisches Ozon (Molina & Rowland, 1974) zerstören. Die fluor-, chlor-, brom- und jodhaltigen Verbindungen werden darüber hinaus als Schadstoffe im Zusammenhang mit dem Treibhauseffekt (Ramanathan et al., 1975, 1985) und dem Waldsterben (Frank, 1991) diskutiert. Sie besitzen toxische Wirkungen auf tierische Organismen (Darnerd et al., 1989), und eine Reihe toxischer, mutagener und kanzerogener Wirkungen für den Menschen ist bekannt (Wirth & Gloxhuber, 1985; Lahl et al., 1981). Der Zusammenhang zwischen der Entstehung von Krebs und dem Einatmen der in Umgebungsluft niedrigdosierte, leichtflüchtigen organischen Verbindungen ist Gegenstand lebhafter Debatten (Singh et al., 1992; Schaumburg, 1990). Die marine Umwelt ist ein wichtiges Untersuchungsgebiet für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, da der Ozean mit der marinen Atmosphäre eine komplexe Rolle im Kreislauf dieser Substanzen spielt.

In der Atmosphäre der Nord- und Ostsee wurde der Bestand der flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe bisher nur vereinzelt durch den Nachweis weniger Substanzen untersucht (Class & Ballschmiter, 1987), und in der Literatur findet sich keine Arbeit, die sich ausschließlich mit diesem Thema befaßt. Die Atmosphäre über den nordeuropäischen Randmeeren, in der ein komplexes Gemisch der unterschiedlichsten organischen Verbindungen zu erwarten ist, bietet durch erhebliche regionale, meteorologische und saisonale Unterschiede die Möglichkeit, das Verständnis über das Verhalten der flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe zu erweitern. Neben den leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen sollten, bedingt u.a. durch die Nähe zu stark industrialisierten Gebieten, reine Kohlenwasserstoffe sowie Sauerstoff und Stickstoff als Heteroatome enthaltende Verbindungen in der Luft enthalten sein (Roberts et al., 1984). Letztere werden teilweise als sekundäre Kontaminanten erst in der Atmosphäre gebildet wie z.B. die Alkylnitrate (Atlas, 1988). Vorkommen, Herkunft und Bedeutung der meisten Verbindungen für die marine Umwelt sind bisher wenig geklärt.

In den letzten Jahren sind Methoden entwickelt worden, mit denen die komplizierten Gemische organischer Stoffe in Umweltproben präzise und genau analysiert werden können. Die Gaschromatographie mit Hilfe von Kapillarsäulen ist die Methode der Wahl und erlaubt bei sorgfältiger Auswahl der Analysenbedingungen eine gute Trennung der Verbindungen. Der Nachweis der organischen Substanzen erfolgt mit Hilfe substanzspezifischer Detektoren. Auf diese Weise konnten in jüngerer Zeit große Unterschiede in der Zusammensetzung der Stoffgemische der marinen Kompartimente festgestellt werden (Duinker & Bouchertall, 1989).

In der Ozeanographie werden einige leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe als Tracer für Wassermassenstudien genutzt (Bullister & Weiss, 1988; Rhein, 1991) oder auf ihre Eignung getestet (Fogelqvist et al., 1982). Für Luftmassenverfolgungen wurden in früheren Jahren Chlorfluorkohlenwasserstoffe (Lovelock, 1971a, 1972) genutzt, in jüngeren Jahren werden weitere halogenierte Verbindungen als Tracer eingesetzt (Lovelock et al., 1982; Vanderborght & Kretzschmar, 1984). Chlorierte Ethene werden als Indikatoren für anthropogene Luftverschmutzung in entlegenen Gebieten genutzt (Bidleman et al., 1990).

1.1 Aufgabenstellung

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war zunächst eine qualitative und quantitative Bestandsaufnahme der organischen Spurenstoffe in der Atmosphäre über Nord- und Ostsee. Dazu sollte eine leistungsfähige Analytik entwickelt werden, mit der eine sehr gute Trennung der komplexen Gemische und ein selektiver und empfindlicher Nachweis vieler Einzelkomponenten der Luftproben möglich ist. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf der Identifizierung und Quantifizierung der unpolaren leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in den Luftproben. Als leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe werden in der vorliegenden Arbeit, wie in den meisten anderen auch, fluor-, chlor-, brom- und jodhaltige kurzkettige Alkane, Alkene und Aromaten mit einem Siedepunkt bis zu 200°C bezeichnet.

Während einer Reihe von Feldexperimenten sollten Kurzzeitprobennahmen (zur Erfassung meteorologischer Phänomene) in verschiedenen Gebieten der Nord- und Ostsee, unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen und zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführt werden. Sowohl über die Identität und das Vorkommen der Verbindungen in unterschiedlich charakterisierten Luftproben als auch mit Erkenntnissen aus der Literatur und durch Laborversuche sollte es möglich werden, die anthropogenen, biogenen sowie atmosphärenchemischen Quellen der Substanzen aufzudecken.

Ziel der weiteren Untersuchungen war es, Vorkommen und Verhalten einer Reihe der leichtflüchtigen chlorierten und bromierten Verbindungen aus unterschiedlichen Quellen in der Atmosphäre der Nord- und Ostsee, über die bisher wenig bis nichts bekannt war, zu verstehen. Der Einfluß meteorologischer, saisonaler und regionaler Faktoren auf die Konzentrationen der anthropogenen und biogenen Spurenstoffe in der Atmosphäre sollte beschrieben werden. Einige im Laufe der Untersuchungen gut charakterisierte chlorierte Verbindungen sollten als Tracer für anthropogene Kontamination über Nord- und Ostsee verwendet werden. Mit Hilfe der Tracer und mit Erkenntnissen der meteorologischen und regionalen Studien sollten die Quellen einer Reihe von leichtflüchtigen organischen bromierten Verbindungen über Nord- und Ostsee, die sowohl anthropogene als auch biogene Quellen besitzen und die einen Großteil des organischen Bromgehaltes der Atmosphäre ausmachen, beschrieben werden.

Mit Hilfe eines Modells, das über den Gleichgewichtszustand zwischen Atmosphäre und Meerwasser den Austausch der Verbindungen zwischen den Kompartimenten beschreibt, sollte berechnet werden, in welchem Umfang das Meerwasser eine Quelle oder Senke für die Spurenstoffe darstellt. Die Bedeutung des Prozesses für die Spurenstoffgehalte in der Atmosphäre sollte festgestellt werden.

Um einen weiteren Einblick in die Prozesse, die für die Zirkulation der organischen leichtflüchtigen Halogenverbindungen im Bereich der Nord- und Ostsee von Bedeutung sein können, zu erhalten, sollten einfache Box-Modelle entwickelt werden. Die Ergebnisse aller Studien sollten darin zu Massenbilanzen zusammengefaßt werden, die zusätzlichen Aufschluß über Herkunft, Gehalt, Transport und Verbleib der Verbindungen in der Atmosphäre der nordeuropäischen Randmeere geben. Über die Bilanzierungen der Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Meerwasser im Bereich von Nord- und Ostsee sollten abschließend atmosphärische Aufenthaltszeiten der Verbindungen, deren hauptsächliche Quelle das Meerwasser ist, berechnet und diskutiert werden.

Die vorliegende Arbeit ist die erste umfassende Studie der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe und anderer organischer leichtflüchtiger Verbindungen über diesem komplexcharakterisierten Meeresgebiet.

1.2 Gliederung der Arbeit

Nach der Einleitung werden im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit die Faktoren, die die atmosphärischen Spurenstoffkonzentrationen und deren Variabilität bedingen, und weitere für die Interpretation der Daten genutzten Grundlagen vorgestellt. Die aus der Literatur bekannten Quellen, meteorologische Grundlagen und Transportprozesse, die Senken der Verbindungen und die meteorologischen Gegebenheiten der Probennahmegebiete sowie die benutzten Modelle werden in diesem Kapitel behandelt.

Der Material- und Methodenteil im dritten Kapitel beschreibt die Analyse der leichtflüchtigen Verbindungen von der Probennahme bis zur quantitativen Auswertung. Die theoretischen Grundlagen und die praktische Durchführung der jeweiligen Analysenschritte werden getrennt behandelt.

An die Übersicht der durchgeführten Probennahmekampagnen im vierten Abschnitt schließt sich die Vorstellung der qualitativen Ergebnisse an. In Kapitel 5 erfolgt ein qualitativer Überblick über die in unterschiedlich charakterisierten Luftmassen über Nord- und Ostsee enthaltenen Verbindungen, die mehreren Quellgruppen zugeordnet werden.

Die quantitativen Ergebnisse der Meßkampagnen der ausgewählten chlorierten und bromierten Verbindungen folgen in Kapitel 6. In den darauffolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen und Korrelationen und Bilanzen eingehender betrachtet. Der Einfluß meteorologischer und regionaler Gegebenheiten auf die atmosphärischen Spurenstoffgehalte wird im einzelnen in Kapitel 10 behandelt. Typische Konzentrationsverhältnisse der Verbindungen in unterschiedlichen Luftmassen werden in Kapitel 11 beschrieben. Nord- und Ostsee als Quelle oder Senke für die leichtflüchtigen Verbindungen und die Bedeutung verschiedener Prozesse für die Variabilität der atmosphärischen Spurenstoffe werden mit Hilfe von Modellen in den Kapiteln 12 bis 14 berechnet. Die letzten Kapitel fassen die Quellen der Verbindungen im Nord- und Ostseeraum zusammen und beschreiben die Kreisläufe der anthropogenen Verbindungen. Außerdem werden die atmosphärischen Aufenthaltszeiten der vorwiegend aus dem Meerwasser emittierten natürlichen Verbindungen berechnet. Im Kapitel 17 werden die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit noch einmal zusammengestellt.

2 Faktoren, die die Variabilität von atmosphärischen Spurenstoffkonzentrationen bewirken

Für das Verständnis der Konzentrationsvariabilitäten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe und anderer atmosphärischer Spurenstoffe sind die Quellen und Senken der Verbindungen sowie die regionalen und globalen Massentransportvorgänge in der Atmosphäre, bei denen es sich um sehr dynamische, komplexe und instationäre Prozesse handelt zu berücksichtigen. Folgende Faktoren beeinflussen die atmosphärischen Gehalte der Verbindungen über den komplex charakterisierten Gebieten der Nord- und Ostsee:

- Konzentrationen in den von weit herantransportierten Luftmassen,
- Variabilitäten der lokalen Quellstärke und Quellarten und der Ausbreitungsbedingungen,
- Änderungen der atmosphärischen Schichtung und der Mischungshöhe,
- Variable horizontale und vertikale Strömungsgeschwindigkeiten (dadurch unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten),
- Veränderungen im physikalischen Austrag (Regen),
- regionale Vermischung mit geringer kontaminierter Luft,
- Variabilitäten im chemischen Abbau (durch veränderte Reaktionsbedingungen und unterschiedliche Konzentrationen der Reaktionspartner).

Die Parameter können räumlichen (gebietsspezifischen), zeitlichen (Tagesgang, Jahresgang) und zufälligen Schwankungen unterliegen. Welchen Einfluß die angesprochenen Prozesse, die selbstverständlich alle ineinander greifen, auf die zeitlichen und räumlichen Änderungen der Spurenstoffkonzentrationen besitzen, ist noch sehr ungenügend verstanden.

Im diesem Kapitel sollen die Quellen der Verbindungen, meteorologische Grundlagen (Aufbau der Atmosphäre, Zirkulation und Luftmassen, horizontale und vertikale Transporte in der Atmosphäre), chemische Abbauprozesse in der Atmosphäre sowie weitere physikalische Größen und Modelle, wie die Henry-Konstante und ein Modell des Air-Sea Exchange (Gasaustausch zwischen Luft und Meerwasser), erläutert werden. Abschließend werden einfache Box-Modelle vorgestellt, die genutzt wurden, um die Variabilitäten zu interpretieren und um die Verbindungen über Nord- und Ostsee zu bilanzieren.

2.1 Quellen

2.1.1 Biogene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe und Folgeprodukte

In der Literatur werden Makroalgen als Produzenten bromierter und jodierter, kurzkettiger Halogenkohlenwasserstoffe beschrieben, die als Sekundärmetaboliten durch die enzymatische Spaltung halogenierter Ketone und/oder durch die Aktivitäten von bromierenden Enzymen wie Bromperoxidase entstehen. In manchen Algen wurden Enzyme gefunden, die neben Brom und Jod auch Chlor in organische Verbindungen integrieren können. So konnten in Rot- und Braunalgen die

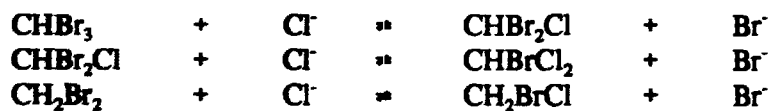
Verbindungen Dibrommethan, Bromdichlormethan, Chlorjodmethan, Dibromchlormethan, 1-Brompentan, Tribrommethan, Dijodmethan und weitere gemischtbromierte und -jodierte Verbindungen nachgewiesen werden (Burreson & Moore, 1975; Theiler et al., 1978; Fenical, 1982; Gschwend et al., 1984), wobei jede Algenart und jede individuelle Alge ein typisches Substanzmuster besitzt (Laturnus, 1993). Für manche Algen wurde eine starke Saisonalität der enzymatischen Tätigkeit festgestellt, wobei die wesentliche Produktion bromierter Verbindungen in den Frühjahrsmonaten stattfand (Itoh & Shinya, 1994).

Nachgewiesen wurde, daß die bromierten Substanzen Dibrommethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Tribrommethan und einige jodierte C_1 - C_4 Verbindungen durch Braunalgen an das Meerwasser abgegeben werden (Dyrssen & Fogelqvist, 1981; Gschwend & MacFarlane, 1986; Fogelqvist & Krysell, 1986; Manley & Dastoor, 1988; Klick & Abrahamson, 1992). Auch Phytoplankton wird als Quelle bromierter (Atlas et al., 1992) und jodierter C_1 - C_4 Verbindungen (Chameides & Davies, 1980; Klick & Abrahamson, 1992) für das Meerwasser diskutiert.

Eine weitere natürliche Quelle für gemischthalogenierte Verbindungen im Meerwasser stellt die nukleophile Substitution von bromierten und jodierten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, die durch Makroalgen und Phytoplankton ans Meerwasser abgegeben werden, mit Chloridionen des Meerwassers dar (Class & Ballschmiter, 1988; Moore & Tokarczyk, 1992). Der Bildungsmechanismus wurde zum ersten Mal für die Bildung von Chlormethan aus Jodmethan beschrieben (Zafiriou, 1975):



Class & Ballschmiter, 1988:



Moore & Tokarczyk, 1992:



Die Organismen und das sie umgebende Meerwasser können eine Quelle für halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre darstellen. Methyljodid wurde als erste biogene organische Halogenspezies von Lovelock in der Atmosphäre über Tangkolonien (*Laminaria spec.*) beschrieben (Lovelock, 1973) und seitdem wiederholt in durch Tang beeinflusster Luft in größeren Konzentrationen gefunden (Manley & Dastoor, 1987). Der direkte Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Makroalgen und anderen halogenierten organischen Verbindungen in der Atmosphäre wurde einige Male für bromierte Verbindungen beschrieben (Class et al., 1986; Class & Ballschmiter, 1988; Newmann & Gschwend, 1987). Das Trichlormethan der Atmosphäre soll zu einem bedeutenden Anteil aus dem tropischen Ozean auf natürlichem Wege in die Luft gelangen (Khalil, 1983).

Häufig werden als Hauptträger natürlichen organischgebundenen Halogens der Atmosphäre die monohalogenierten Methane angegeben, deren Hauptquellen wahrscheinlich die Ozeane sind (Singh et al., 1983; Rasmussen et al., 1982). Tribrommethan und Dijodmethan können lokal die bedeutendsten organischen biogenen Brom- und Jodverbindungen für die Troposphäre, die durch Organismen direkt oder indirekt (über Meerwasser) beeinflusst ist, darstellen (Berg et al., 1983; Moore & Tokarczyk,

1992). Besonders in jüngerer Zeit wird es für sehr wahrscheinlich gehalten, daß algenreiche Küstengewässer und produktive Ozeangebiete eine bedeutende Quelle für viele weitere organische bromierte und jodierte Verbindungen in der Atmosphäre darstellen (Berg et al., 1983; Class und Ballschmiter, 1987, 1988; Atlas, 1992; Klick & Abrahamson, 1992; Moore & Tokarczyk, 1992; Schall & Heumann, 1993).

Bilanz bromierter Verbindungen

Cicerone rezensierte die wissenschaftliche Literatur über Halogene in der Atmosphäre bis 1980. Der Gehalt der marinen Troposphäre an gasförmigem, organisch gebundenem Chlor wurde von ihm mit 1000-2000 ng/m³ (im wesentlichen Seesalzaerosol), Brom mit 36-90 ng/m³ und Jod mit 5,7-28 ng/m³ angegeben.

Der Gesamtbromgehalt der marinen Atmosphäre setzt sich aus gasförmigen organischen, gasförmigen anorganischen Bromverbindungen und aus partikulärem Brom zusammen. Das Verhältnis des Bromgehaltes von Gasphase zu Partikeln beträgt zwischen 4 und 13. Über die Herkunft des organisch gebundenen Broms und über die Anteile der einzelnen Bromverbindungen an der atmosphärischen Gesamtfracht besteht bis heute Uneinigkeit. Mittlerweile wird allgemein akzeptiert, daß gasförmige organische, vermutlich biogene Bromverbindungen den größten Beitrag zur Bildung anorganischer und partikulärer Bromverbindungen in der Atmosphäre leisten (Sturges, 1990). 74% der von Oertel (1992) in der Troposphäre gemessenen organischen Bromverbindungen waren biogenen Ursprungs.

Bis 1980 waren als organische bromierte Spezies nur Methylbromid und 1,2-Dibromethan in der Atmosphäre bestimmt worden (Singh et al., 1978), die den größten Teil des organischen Brom in der Atmosphäre ausmachen sollten (Cicerone, 1981). Berg und Mitarbeiter bestimmten 1983 zum erstenmal Tribrommethan in der Frühjahrsatmosphäre der Arktis (Berg et al., 1983, 1984) und stellten fest, daß dieses den größten Beitrag zum troposphärischen Gesamtbrom lieferte. Tribrommethan als wichtigste biogene Verbindung in bodennahen Atmosphärenschichten und Brommethan aufgrund der größten Stabilität der atmosphärischen Bromverbindungen und der höchsten beobachteten Konzentration in höheren Schichten der Atmosphäre besitzen die größten Bedeutungen mit wechselnden Anteilen für den atmosphärischen Bromhaushalt (Penkett, 1985; Sturges & Harrison, 1986).

2.1.2 Anthropogene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

In den letzten vier Jahrzehnten wurden halogenierte C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe mit immer größer werdenden Anteilen als Kühlmittel, Treibgase, Schäumungsmittel für Polymere, als Entfettungs- und Reinigungsmittel in der Metallindustrie sowie für andere industrielle Zwecke und als Zwischenprodukte für Synthesen verwendet. Sie gelangten dadurch in unterschiedlichen Ausmaßen in die Umwelt. Bekannte Quellen sind zum Beispiel die unbeabsichtigte Emission industrieller Zwischenprodukte während der Vinylchloridproduktion (z.B. Dichlormethan, 1,2-Dichloräthan) und während anderer industrieller Prozesse (z.B. Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichloräthan, 1,2-Dichlorpropan, 1,1,2-Trichloräthan, 1,2-Dichlorbenzen, 1,2,4-Trichlorbenzen). Weitere Quellen sind Verbrennungsprozesse (z.B. 1-Chlorpropan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1-Chlorbutan, Tetrachloräthan), Autoabgase (1,2-Dichloräthan, 1,2-Dibromethan) und Mülldeponien (z.B. Bromethan, Dibrommethan, 1-Brom-2-chloräthan). Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe entstehen bei der Abwasserbehandlung, Seewasserchlorierung zu Kühlzwecken und in der Papier-

industrie (Trichlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Tribrommethan). Lösungsmittel der Elektro- und Galvanikindustrie (Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen) stellen eine sehr starke Quelle für die Verbindungen in der Atmosphäre dar. Treibgase, Kühlmittel (z.B. Dibromdifluormethan, Trichlorfluormethan, 1,1,1-Trichlortrifluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan) und Feuerlöschmittel (z.B. 1,2-Dibromtetrafluorethan, Chlordibromfluormethan) gelangten jahrzehntelang in die Umwelt. Die halogenierten Verbindungen werden als Pestizide (z.B. 1,2-Dichlorethan, 1,3-Dichlorpropan) in der Agrarwirtschaft genutzt, und auch im Haushalt werden sie für verschiedenste Zwecke (z.B. 1,2-Dichlorbenzen als Toilettenstein) eingesetzt (Graedel, 1986; HOV-Studie, 1987; Fogelqvist & Krysell, 1991; Class & Ballschmiter, 1987; Yasuhara, 1993; Garcia et al., 1992; Gilli et al., 1989; Kringstad & Lindstrom, 1984; Suntio et al., 1988).

Viele dieser halogenierten leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe wurden in der Atmosphäre verschiedener belasteter und unbelasteter Gebiete schon nachgewiesen (Kirschmer & Ballschmiter, 1983; Penkett, 1983; Bruckmann et al., 1988; Singh et al., 1992). Aufgrund der mannigfachen bekannten und potentiellen schädlichen Wirkungen auf Mensch und Umwelt werden Verbrauch und Produktion mittlerweile kritisch betrachtet und langsam eingeschränkt. Die Verbindungen werden in allen internationalen Konventionen erwähnt, die sich mit der Abfallbeseitigung in die aquatische Umwelt beschäftigen. Der Einsatz dieser Verbindungen als Kühlmittel, Feuerlöschmittel und als Reinigungsmittel geht zurück. Daher ist für einige kurzlebige Verbindungen in den folgenden Jahren mit einer Abnahme der durchschnittlichen Konzentrationen in der Atmosphäre zu rechnen. Für längerlebige wird mit einer weiteren Zunahme der Konzentrationen gerechnet (Singh et al., 1992; Prinn, 1988).

2.1.3 Verbindungen mit mehreren Quellen für die Atmosphäre

Eine Reihe der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe gelangt sowohl über biogene als auch anthropogene Quellen in die Atmosphäre. Zum Beispiel gelangt Trichlormethan während der industriellen Herstellung verschiedenster Produkte in die Umwelt (Pearson, 1980). Ebenso wurde diese Verbindung über Klärwerken, in Mülldeponien, bei der Verbrennung organischer Materialien, in Industrieabwässern der Papierindustrie, als Produkt der Wasserchlorierung und auch als Stoffwechselprodukt in Termitenhügeln nachgewiesen (Rook, 1974; Graedel, 1986; Fogelqvist et al., 1982; Khalil & Rasmussen, 1983; Khalil et al., 1990). Trichlormethan besitzt zusätzlich starke ozeanische Quellen wie den tropischen Ozean, der mehr als 50 % zum Trichlormethangehalt der Atmosphäre beitragen kann (Khalil & Rasmussen, 1983).

Auch die bromierten Substanzen Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Tribrommethan besitzen mehrere Quellen. Ihre Herkunft in Umgebungsluftproben ist nicht eindeutig. Natürliche Quellen können trockenfallende Algengebiete und Küstenspülsäume sowie produktive und phytoplanktonreiche Ozeangebiete sein. Das durch Organismen beeinflusste Meerwasser und die nukleophile Substitution bromierter Verbindungen im Seewasser stellen weitere Quellen für die bromierten Trihalomethane dar (Class & Ballschmiter, 1988). Eine bedeutende anthropogene Quelle kann die Chlorierung von Seewasser zu Kühlzwecken in Kraftwerken, wie es für Tribrommethan nachgewiesen wurde (Fogelqvist & Krysell, 1986, 1991), sein. Die Papierindustrie entläßt ebenso große Mengen der Trihalomethane und andere halogenierte organische Verbindungen (Kringstad & Lindstrom, 1984; Suntio et al., 1988) in die Umwelt der nordeuropäischen Randmeere. Der Beitrag der Quellen zum atmosphärischen Bromgehalt ist ungewiß.

Die Verbindung 1,2-Dibromethan wird durch Makroalgen an die Umwelt abgegeben und gelangt anthropogen als Benzinzusatz und als Desinfektionsmittel in der Agrarwirtschaft in die Atmosphäre

(Pignatello & Cohen, 1990). Ob Brommethan hauptsächlich anthropogene (Agrarwirtschaft) oder natürliche Quellen besitzt, wird ebenfalls kontrovers diskutiert (Singh et al., 1983; Penkett, 1985; Itoh & Shinya, 1994).

Die Entstehung der chlorierten und bromierten Verbindungen in stark kohlenwasserstoffhaltiger Luft wurde unter Laborbedingungen in Gegenwart von hohen Halogengaskonzentrationen (Cl_2 -Gehalt: 1 mg/m^3 , Br_2 -Gehalt: $0,4 \text{ mg/m}^3$) und Ozon beobachtet. Ihre Entstehung in der natürlichen Atmosphäre, die nur 1/1000stel der Halogenkonzentrationen enthält (Cl_2 -Gehalt: $1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, Br_2 -Gehalt: $0,4 \text{ }\mu\text{g/m}^3$), ist prinzipiell möglich, soll jedoch nicht nachweislich zum Gesamtgehalt der Probe beitragen (Pellizzari & Krost, 1984).

2.1.4 Kohlenwasserstoffe

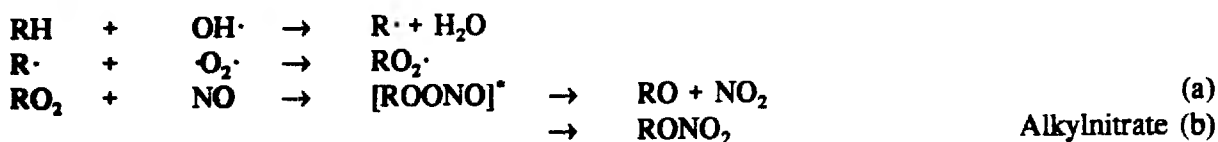
Neben den halogenierten Verbindungen sind weitere organische Spurenstoffe in der Atmosphäre enthalten. Besonders die städtische Luft ist mit einer sehr großen Anzahl organischer synthetischer Verbindungen belastet (Shah & Singh, 1988; Graedel, 1986; Helmig et al., 1989), wovon die meisten Substanzen Kohlenwasserstoffe sind. In städtischer Luft liegen die Konzentrationen dieser Verbindungen häufig um mehrere Größenordnungen über denen der halogenierten Verbindungen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich Kohlenwasserstoffe in Luftproben aus unterschiedlichen Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkanen zusammensetzen (Duce et al., 1983; Bonsang & Lambert, 1985; Jüttner, 1988). Stadtluft weist einen hohen Anteil an flüchtigen, meist aromatischen Kohlenwasserstoffen (z.B.: Di- und Trimethylbenzole) auf, die aus Verbrennungsabgasen und anderen industriellen Prozessen stammen (Roberts et al., 1984), wobei Autoabgase die stärkste Quelle darstellen (Garcia et al., 1992, Field et al., 1992). Durch Landpflanzen werden große Mengen flüchtiger Kohlenwasserstoffen anderer Art in die Atmosphäre emittiert, z.B. Monoterpene aus Nadelbäumen und Isoprene, die durch Laubbäume abgegeben werden (Jüttner, 1988). Sehr leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (C_1 u. C_2 -Alkane) werden aus dem Meerwasser emittiert und finden sich stets in der Atmosphäre über den Ozeanen (Rudolph & Ehhalt, 1981; Plass & Koppmann, 1992). Die meisten Kohlenwasserstoffe besitzen sehr kurze atmosphärische Aufenthaltszeiten (wenige Stunden oder Tage), da sie schnell durch OH-Radikale in der Luft angegriffen werden. Ihr Vorkommen ist somit immer durch eine frische Quelle zu erklären. In der Nordhemisphäre (Field et al., 1992) und an der Ostsee (Hov, 1992) wurden starke saisonale Unterschiede der leichtflüchtigen sog. Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre gefunden. In den Wintermonaten lagen die Konzentrationen im allgemeinen um den Faktor 2-4 über den Konzentrationen der späten Sommermonate. Bouchertall (1986) untersuchte wöchentliche Proben mittelflüchtiger Kohlenwasserstoffe in der Kieler Bucht und fand als Hauptgruppen Normalalkane, alkylierte Benzene und alkylierte Naphthaline, daneben eine Reihe Aldehyde und Ketone sowie einige Heterozyklen, die im wesentlichen städtischen Quellen zuzuschreiben waren. Diese Verbindungen liegen zwar alle oberhalb des Siedebereiches der Substanzen, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, entsprechen ihnen jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit qualitativ.

2.1.5 Atmosphärenchemisch-erzeugte Verbindungen (Alkylnitrate)

Neben diesen durch direkte Quellen in die Umwelt gelangenden Verbindungen gibt es eine Reihe von sog. Sekundärkontaminanten (Finlayson-Pitts, 1987) die im wesentlichen erst durch chemische Reaktionen in der Atmosphäre entstehen.

Eine Substanzklasse, die über die durch OH-Radikale initiierte Oxidation von Alkanen in der Gegenwart von NO_x entsteht, sind die Alkylnitratre:



Dabei werden unter typischen Atmosphärenbedingungen kurzkettige Alkane bevorzugt in sekundäre Alkylnitratre umgewandelt. Sogenannte multifunktionelle Alkylnitratre (α , β -Hydroxynitratre und Dinitrate) werden durch die Oxidation von Alkenen mit OH-Radikalen und NO_x gebildet. Unter Laborbedingungen wurde die Bildung aller dieser Substanzen beobachtet (Muthuramu et al., 1993), wohingegen bisher aus Umgebungsluft nur Messungen der Alkylnitratre vorliegen (Atlas et al., 1992; Ridley, 1991; Flocke et al., 1991). Atlas beschrieb diese Verbindungen zum erstenmal 1988 über dem Nordpazifik (Atlas, 1988). Der Grund, daß die multifunktionellen Alkylnitratre in Umgebungsluftproben nicht gefunden wurden, scheinen analytische Probleme der Chromatographie zu sein (Muthuramu et al., 1993). Die höchsten Konzentrationen der Verbindungen, die aus NO_x , das in ausreichender Menge zur Verfügung stehen muß und Kohlenwasserstoffen gebildet werden, werden in frisch kontaminierten (anthropogen oder biogen) Luftmassen nach sechs Stunden beobachtet (Atherton, 1989). Sie bilden sich im besonderen in photochemisch aktiven Luftmassen (Shepson et al., 1993), sind stabil und können über weite Strecken transportiert werden. Atlas (1991) stellte in Luftproben unterschiedlicher Herkunft fest, daß die meisten der durch einen Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) nachgewiesenen Verbindungen Alkylnitratre waren. Sie können in ähnlichen Konzentrationen vorkommen wie anthropogen emittierte halogenierte Kontaminanten, z.B. Tetrachlorethen (Atlas, 1992). Ihre durchschnittliche atmosphärische Aufenthaltszeit beträgt 10 bis 20 Tage (Atlas, 1992). Ihre Lebenszeit in bezug auf OH-Radikale beträgt 5 Tage bis 1-6 Jahre; der photolytische Abbau spielt als zusätzliche Senke eine große Rolle (Roberts et al. 1990). Alkylnitratre besitzen kleine Henry-Konstanten (Kames & Schurath, 1992) und können daher durch Regen leicht ausgewaschen werden. In photochemisch gealterten Luftmassen sind nur noch geringe Mengen von Alkylnitraten enthalten (Flocke et al., 1991; Ridley, 1991).

2.2 Transport und meteorologische Grundlagen

Die atmosphärischen Verhältnisse der mittleren Breiten sowie einige für die Ausbreitung der atmosphärischen Spurenstoffe wirksame meteorologische Vorgänge werden im folgenden erläutert. Der Transport der Verbindungen erfolgt im wesentlichen durch Winde in horizontaler und vertikaler Richtung (Advektion und Konvektion). Die meisten Informationen sind dem Lehrbuch "Allgemeine Meteorologie" von Liljequist (1974) entnommen. Es werden nur andere Quellen zitiert.

2.2.1 Atmosphärische Zirkulation, Luftmassen

Der vertikale Aufbau der Erdatmosphäre ist in Abb. 1 dargestellt.

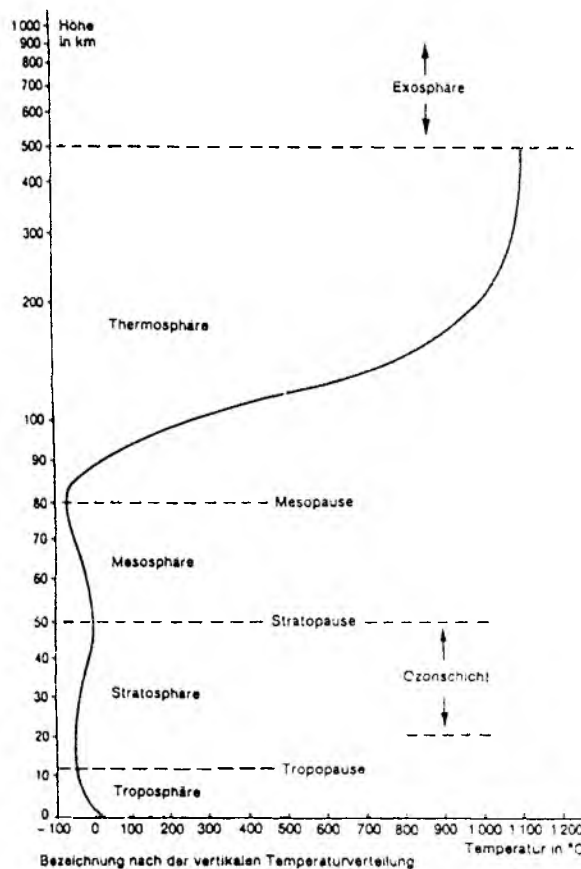


Abb. 1: Der vertikale Aufbau der Erdatmosphäre (Schülerduden, Meteorologie)

Die großräumige Zirkulation der terrestrischen Atmosphäre wird im wesentlichen durch die differentielle Absorption von Sonneneinstrahlung über Landmassen und Ozeanen und durch die Erdrotation verursacht.

Polwärts der subtropischen Hochdruckzellen liegen die Westwindzonen der mittleren Breiten, in denen die in dieser Arbeit untersuchten Gebiete liegen. Dieses Gebiet ist durch eine große Unbeständigkeit der Strömungen und damit auch des Wetters gekennzeichnet. Auf der Nordhalbkü-

gel (Abb. 2) wird das Zirkulationsschema durch die unsymmetrische Verteilung von Land, Meer und kalten und warmen Meeresströmungen kompliziert. Das horizontale Zirkulationssystem wird durch komplexe vertikale Zirkulationen, die sich in unterschiedlichen Höhen ausdehnen und die ebenfalls dem Jahresgang unterliegen, ergänzt.

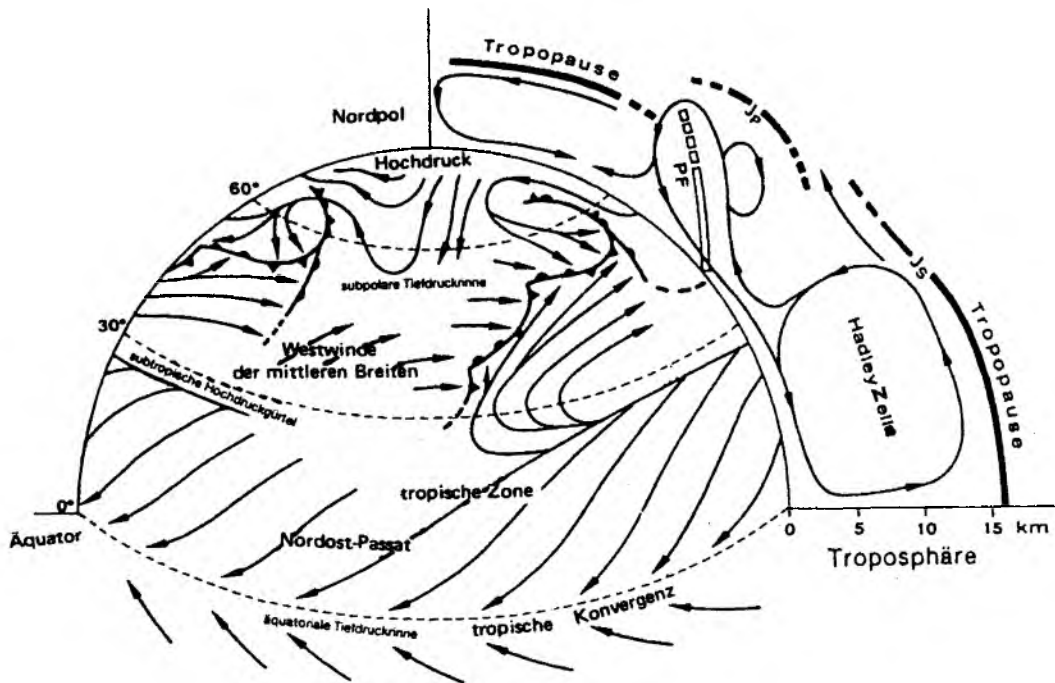


Abb 2: Die großräumige Zirkulation der terrestrischen Atmosphäre auf der Nordhalbkugel (nach Hasse, 1984).

Obwohl es sich bei der Atmosphäre um ein strömendes Gaskontinuum handelt, wird die Troposphäre in der angewandten Meteorologie in eine durch Fronten und Frontalzonen getrennte Zahl von Luftmassen aufgeteilt. Hier findet sich die seit alters her existierende Diskrepanz zwischen der diskreten und kontinuierlichen Auffassung bei der Interpretation von Naturerscheinungen (Geb, 1971). So hat die Atmosphäre über weite Flächen der Erde nahezu einheitliche Eigenschaften in bezug auf Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt, Schichtung und Staubgehalt. Zur vereinfachenden Beschreibung wird Luft mit solch einheitlichen Eigenschaften Luftmasse genannt. In bestimmten Gebieten ist der Übergang von einer Luftmasse zur anderen relativ scharf, diese Bereiche nennt man Frontalzonen oder Fronten. Eine klare Front äußert sich durch eine starke Änderung eines der meteorologischen Parameter Temperatur und/oder Luftfeuchte. Auch Windrichtung und Windstärke ändern sich dabei meist ebenfalls. Eine Front ist oft durch das Auftreten kräftiger Regenfälle gekennzeichnet. Eine typische Front auf der Nordhalbkugel ist die Polarfront, sie trennt die wärmeren Luftmassen der gemäßigten Breiten von den kälteren Polarluftmassen. An ihr werden häufig die wandernden Tiefdruckgebiete der mittleren Breiten gebildet und entwickelt.

Durch die wandernden Tiefdruck- (Zyklone) und Hochdruckgebiete (Antizyklone) erfolgt der wesentliche Austausch und die Strömung von kalten und warmen Luftmassen zwischen hohen und

niederen Breiten. Die Luft wandert dabei ungefähr parallel zu den Isobaren (Linien gleichen Drucks). So kann man anhand von Wetterkarten der vergangenen Tage die Luft, die entlang der sich verlagernden Druckgebilde fließt, zurückverfolgen (Trajektorienanalyse). Die wandernden Druckgebilde und die mit ihnen in Verbindung stehenden strömenden Luftmassen und Fronten verleihen dem Wetter der mittleren Breiten die starke Wechselhaftigkeit.

Die an der Polarfront gebildeten Tiefdruckgebiete, die Europa streifen, bewegen sich meist in ostnordöstlicher Richtung und bringen warme Luft aus Südwesten oder gar Tropikluft nach Mitteleuropa. Zyklonen aus nordwestlicher Richtung werden teilweise an der Arktikfront (trennt subpolare Luft von Arktikluft) gebildet und bringen kalte Polarluft oder Arktikluft, meist aus Nordostgrönland. Im Winter wird durch südlich ziehende Tiefdruckgebiete sehr kalte kontinentale Arktikluft aus Sibirien und Nordosteuropa nach Nord- und Mitteleuropa transportiert.

Hochdruckgebiete können durch strahlungsbedingte Abkühlung der bodennahen Luftmassen über Kontinenten entstehen. So können über mehrere Wochen ortsfeste (quasistationäre) Antizyklone, die aus Polar- oder Arktikluft aufgebaut sind, gebildet werden und große Ausmaße erreichen. Die meisten wandernden Hochdruckgebiete, die oft als "Zwischenhochs" bezeichnet werden, haben dynamische Ursachen und sind häufig ebenfalls aus Kaltluft aufgebaut. Sie sind jedoch sehr flach, nicht sehr stabil und lösen sich schnell auf. Bei den warmen Hochdruckgebieten handelt es sich meist um flächig weit ausgedehnte Druckgebilde. Die Hochdruckzellen des Subtropengürtels, die durch absinkende Tropikluft gebildet werden oder aus erwärmter Polarluft aufgebaut sind, setzen sich auch in höheren Luftschichten noch fort und sind sehr stabil. Sie entstehen durch die allgemeine Zirkulation und sind quasistationär.

Die in den quasistationären Druckgebilden gebildeten warmen oder kalten, marinen oder kontinentalen Luftmassen gelangen unverändert oder in umgewandelter Form nach Mittel- und Nordeuropa. Eine Klassifikation dieser Luftmassen wurde von Geb (1971) im wesentlichen nach großräumigen, klimatologisch-geographischen Gesichtspunkten durchgeführt und wird bis heute angewendet. In dieser Arbeit wurde das Luftmassenkonzept für phänomenologische Interpretationen genutzt. Geb klassifizierte die Hauptluftmassen gemäß ihrer thermischen Ursprungsgebiete, deren Grenzen im wesentlichen von den mittleren, monatlichen Isothermen der Ozeanoberfläche bestimmt werden und wie diese einem Jahresgang unterliegen. Es besteht dabei kein eindeutiger Zusammenhang zwischen großräumigen Zirkulationssystemen und den thermischen Ursprungsgebieten. Er beschreibt die Luftmassen weiterhin über ihre Begrenzungen (Fronten), ihren Weg (Trajektorien in der unteren Troposphäre) und ihre Umwandlung (Alterung, Veränderung der Eigenschaften einer Luftmasse vom Ursprungsgebiet beim Gang über das Meer oder den Kontinent). In Tab. 1 finden sich die Europa berührenden Luftmassen, die kleinräumigen Ursprungsgebieten (Tab. 1, Spalte 2) zugeordnet sind (Geb, 1971).

Je nach ihrem Ursprungsgebiet besitzt die Luftmasse bestimmte spezifische Eigenschaften (Temperatur, Feuchte, Staub, Schichtung). So zeichnet sich zum Beispiel maritime Tropikluft (mT) gegenüber kontinentaler Tropikluft (cT) durch einen wesentlich höheren Feuchtegehalt und geringeren Staubgehalt aus. Arktikluft (cA) zeichnet sich durch einen geringen Feuchte- und Partikelgehalt aus. Die spezifischen Eigenschaften der Luftmasse können unterschiedliche Höhenschichten - von einigen Kilometern (Arktikluft, im Ursprungsgebiet sehr stabil geschichtet) bis zur gesamten Höhe der Troposphäre und unteren Stratosphäre (Tropikluft und Subpolarluft) - umfassen.

Die Luft, die sich durch die atmosphärische Zirkulation vom Ursprungsgebiet her ausbreitet, wird allmählich umgewandelt und erhält teilweise andere Eigenschaften. Wenn zum Beispiel eine Kaltluftmasse über ein Gebiet mit relativ warmer Oberfläche strömt, kann die von unten erfolgende Er-

wärmung durch Konvektion in große Höhen überführt werden, wobei die Luftmasse gleichzeitig labil geschichtet wird. Durch die kräftige Konvektion in Kaltluftmassen wird den untersten Luftschichten eine große Menge an staubarmer ("sauberer") Luft aus der Höhe zugeführt. Für die Umwandlung von Luftmassen auf ihrem Weg gilt, daß eine Luftmasse nach spätestens 24 Stunden der Luftmasse des gerade überquerten Gebietes entspricht. Eine Kaltmasse kontinentaler Prägung hat sich beim Übertritt auf offene See nach etwa 24 Stunden in eine Luftmasse maritimer Prägung verwandelt. So wird zwischen maritimen und kontinentalen Luftmassen je nach Ursprungsgebiet und zurückgelegtem Umwandlungsweg unterschieden. Die Umwandlung der Luftmassen auf ihrem Weg nach Mitteleuropa ist für vier verschiedene Jahreszeiten im Anhang 2, Abb. A2.1-4 dargestellt.

Tab. 1: Synoptischer Luftmassenkalender für Mitteleuropa (Geb, 1971).

Synoptischer Luftmassenkalender für Mitteleuropa

	Klimarolog. Bezeichnung	geographische Entsprechung	zeitliches Auftreten
(sub) polar	cA	Grönländische Arktikluft **	ganzjährig ** (mA, mP)
	cA	Kanadische Arktikluft **	September - Juni ** (mP)
	cA	Nordsibirische Arktikluft	März - Mai, Sept. - Nov.
	cA	Sibirische Arktikluft	November - März
	cA	Nordosteuropäische Arktikluft	Dezember - März
	mA	Nordmeer-Arktikluft	ganzjährig
	cP	Fennoskandische (Sub-)Polarluft	Oktober - April
	cP	Mitteleuropäische (Sub-)Polarluft	Dez. - März, bei geschlossener Schneedecke in Mitteleuropa
	cP	Nordeuropäische (Sub-)Polarluft	April - Oktober
	cP	Russische (Sub-)Polarluft	Oktober - April
	mP	Nordatlantische (Sub-)Polarluft	ganzjährig
	mP	Nordmeer-(Sub-)Polarluft	ganzjährig
	cP _S	erwärmte festländische (Sub-)Polarluft	ganzjährig
	mP _S	erwärmte maritime (Sub-)Polarluft	ganzjährig
	xP _S	vermischte (Sub-)Polarluft ***	ganzjährig
subtropisch	cS _P	Europäische Festlandsluft	ganzjährig
	mS _P	Atlantische Meeresluft	ganzjährig
	mS _P	Mittelmeerluft	Januar - März
	mS _P	Schwarzmeerluft *	Oktober - Mai
	cS	Balkan-Subtropikluft	Mai - Oktober
	cS	Sahara-Subtropikluft *	Oktober - April *
	cS	Südrussische Subtropikluft	Juni - September
	mS	Atlantische Subtropikluft	ganzjährig
	mS	Mittelmeer-Subtropikluft	ganzjährig
	mS	Schwarzmeer-Subtropikluft *	Juni - September *
	cT	Sahara-Tropikluft *	März - Oktober *
	mT	Atlantische Tropikluft **	ganzjährig ** (mS)
	mT	Mittelmeer-Tropikluft *	Juli - September

* Luftmasse erscheint sehr selten in Mitteleuropa

** Luftmasse gelangt stets umgewandelt nach Mitteleuropa; (Umwandl.-Ergebnis)

*** Hierunter fällt:

1. Erwärmte Luft polaren Ursprungs, weder eindeutig c noch m

2. Luft im Bereich einer Okklusionschliere innerhalb von (Sub-)Polarluft

A Arktische Luft c kontinental

P Subpolare Luft m maritim

S Subtropische Luft x indifferent

T Tropische Luft

Auf Grund der fortwährenden Transformation der Luftmasseneigenschaften durch die obigen Prozesse gestaltet sich eine eindeutige Zuordnung der Luftmassen meist schwierig. So können dem gemäßigten Klimagürtel zuzuordnende Luftmassen oft auch als Ab- und Umwandlungsprodukte von Luftmassen subarktischer und subtropischer Herkunft interpretiert werden. Auch die Begrenzung zwischen den Luftmassen durch klare Fronten ist oft nicht gegeben, und man findet nur diffuse Übergangsgebiete.

Auch wenn die eindeutige Zuordnung zu einzelnen Luftmassen schwierig ist, so ist die Verwendung des Luftmassenkonzeptes dennoch für die Interpretation von Immissionsmessungen sehr sinnvoll, da die Gehalte der Verbindungen in den Momentaufnahmen nun über die vorherrschenden Windrichtungen und über das Vorliegen bestimmter Luftmassen erklärt werden können. Darüber hinaus findet sich kein geeigneteres Konzept für eine Ordnung der bestimmten Verhältnisse (Geb, 1971).

Trajektorien

Die Bestimmung der Luftmassenherkunft wird durch die Berechnung von Trajektorien (Bewegungsbahnen individueller Luftteilchen) verbessert, da die Windrichtung nur annähernd Auskunft über deren Herkunft gibt. Das liegt daran, daß die Luftpakete im atmosphärischen Strömungsfeld in einer Richtung verlaufen, die zwischen der in 10 m Höhe bestimmten Windrichtung und der der freien Atmosphäre liegt und die sich zeitlich stetig verändert. In der freien Atmosphäre verläuft die Windrichtung unbeeinflusst von der Bodenreibung parallel zu den Isobaren. Hier wirken nur Gradientenkräfte und die Coriolis-Kraft auf die Strömungsrichtung der Luft ein. In der sog. Reibungsschicht beeinflusst die Bodenreibung die Windrichtung in Form der Ekman-Spirale, bis sie in Bodennähe auf der Nordhalbkugel über dem Meer eine zwischen 0° und 10° und über dem Land eine zwischen 20° bis 40° im Uhrzeigersinn in Richtung des Tiefdruckgebietes verschobene Windrichtung (Herkunftsrichtung) aufweist (Liljequist, 1974). Über dem Meer ist die Abweichung also nicht so bedeutend. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Interpretationen durch Trajektorien, die vom Deutschen Wetterdienst (Dank an Herrn Frühwald), dem Europäischen Klimazentrum in Reading (GB) und der GKSS (M. Krüger, 1992) berechnet wurden, auf komfortable Weise verbessert werden. Eine weitere Möglichkeit der Rückverfolgung von Luftbahnen bot die Analyse von Wetterkarten (Berliner Wetterkarten, 1991).

2.2.2 Vertikalbewegungen, Schichtung

Es soll im folgenden auf die Vertikalbewegungen in der Troposphäre, im besonderen auf die in der atmosphärischen Grenzschicht (auch "planetarische Grenzschicht", häufig synonym gebraucht mit "durchmischter Schicht", letztere ist jedoch anders definiert, s.u.) eingegangen werden, die in Abb. 3 dargestellt ist.

In der atmosphärischen Grenzschicht wird die atmosphärische Strömung von der Reibung an der Erdoberfläche beeinflusst. Je nach Rauigkeit, vertikaler Temperaturschichtung und Windgeschwindigkeit ist die Schicht unterschiedlich hoch. Als mittlere Höhe gilt im allgemeinen 1000 m (Schülerduden, 1988). Sie wird in drei Schichten, die verschiedene Merkmale aufweisen, unterteilt. In der wenige Millimeter dünnen Bodenschicht ist die Strömung laminar, und die Übertragung von Bewegung und Wärme wird durch molekulare Diffusion geleistet. In der darüberliegenden Prandtl-Schicht (Bodenschicht) ist die Strömung turbulent. Die Mächtigkeit dieser Schicht beträgt i.a. zwischen 20 und 100 m. Hier nimmt die Windgeschwindigkeit gegen den Boden ab, die Windrichtung bleibt nahezu unverändert. In dieser Schicht wird im Vergleich zu den stark variierenden

Parametern Temperatur, Feuchte und Wind eine Höhenkonstanz des vertikalen Flusses von Eigenschaften (Impuls, Wasserdampf und Wärmeenergie) angenommen. In der folgenden Ekman-Schicht, die auch Drehungsschicht genannt wird, beeinflusst die Corioliskraft die Windrichtung in Form der Ekman-Spirale, bis sie an der Obergrenze die geostrophische Richtung in der von der Reibung unbeeinflussten sog. freien Troposphäre erreicht. Dort verläuft die Luft nahezu parallel zu den Isobaren.

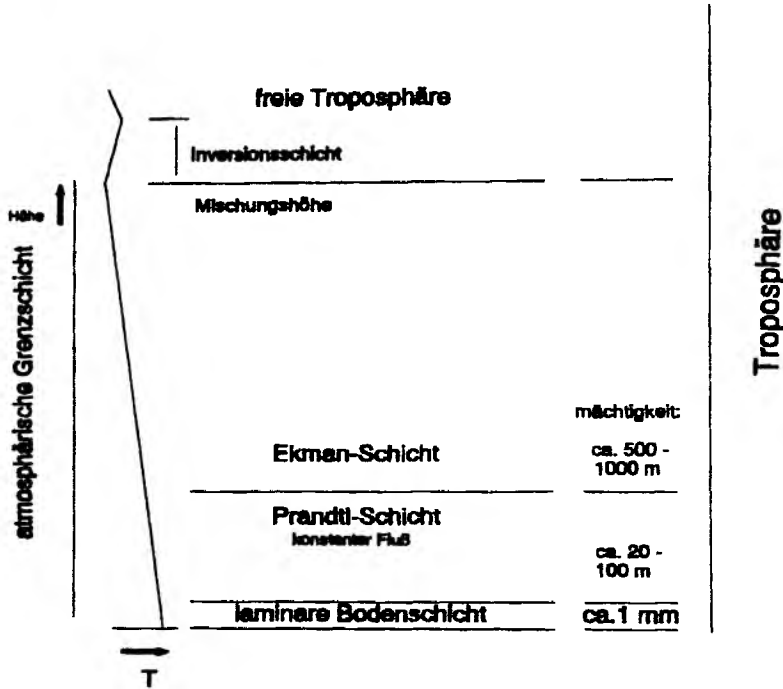


Abb. 3: Die atmosphärische Grenzschicht.

Neben den globalen, vertikalen Zirkulationssystemen (Abb. 2), die zu großflächigen Hebungs- und Senkungsprozessen führen, gibt es mesoskalige Prozesse, die zu einer wirksamen vertikalen Durchmischung der atmosphärischen Grenzschicht führen. Dazu zählen als geordnete Vertikalbewegungen das Auf- und Absteigen der Luft in Tiefdruck- bzw. Hochdruckgebieten und in Frontensystemen sowie die regional wirksame Land-Seewindzirkulation. Als ungeordnete Vertikalbewegungen wirken die durch Reibung erzeugte sog. dynamische Turbulenz und die durch labile Schichtung und Auftriebskräfte verursachte turbulente Konvektion.

Die Temperaturdifferenz $T_{\text{Luft}} (^{\circ}\text{C}) - T_{\text{Untergrund}} (^{\circ}\text{C})$ hat einen starken Einfluß auf die Stabilität der atmosphärischen Schichtung. Man unterscheidet zwischen labilen ($\Delta T < 0$), indifferenten ($\Delta T \text{ ca. } 0$) und stabilen ($\Delta T > 0$) Verhältnissen. Wenn z.B. kalte Luft über wärmeres Wasser strömt (labile Verhältnisse), führt das zur Erwärmung der Luftschichten nahe der Erdoberfläche, und die nachfolgende Konvektion bewirkt die wirksame Durchmischung der Atmosphäre. Die Wärmezufuhr durch das Meer führt im Herbst und Winter zu verstärkter Konvektion. Über Land hingegen werden im Winter häufig sehr stabile Grenzschichten vorgefunden, da aufgrund der kurzen Tageslängen eine Erwärmung des Bodens und damit eine Labilisierung der Grenzschicht ausbleibt. Über dem Meer finden sich sehr stabile Grenzschichten eher im Frühsommer, wenn warme kontinentale Luftmassen über die noch kalte See gelangen. Niedrige atmosphärische Spurenstoffkonzentrationen im Sommer und Herbst über den europäischen Randmeeren können gut mit der in dieser Jahreszeit sehr hoch-

reichenden Durchmischung der unteren Atmosphäre in Zusammenhang gebracht werden (Schulz, 1993). Höhere Schadstoffkonzentrationen sind über den Meeren in den Wintermonaten aufgrund der stabil geschichteten Atmosphäre über den Anrainerstaaten zu erwarten.

Die Höhe, bis zu der eine Durchmischung der atmosphärischen Grenzschicht stattfindet, wird als Mischungshöhe bezeichnet. Es ist von der Art der atmosphärischen Schichtung (neutral, stabil, labil) abhängig, wodurch die Höhe der durchmischten Schicht begrenzt wird. Die Mischungshöhe und Höhe der atmosphärischen Grenzschicht sind unterschiedlich definiert, fallen jedoch häufig zusammen. Hier soll nur ein sehr vereinfachender Überblick über die Schichtung und ihren Einfluß auf die Durchmischung gegeben werden. Bei neutraler Schichtung wird die Höhe der durchmischten Schicht durch die dynamische Turbulenz bestimmt und ist damit proportional zur Windgeschwindigkeit. Sie erreicht nur einige 100 m über dem Erdboden. Bei stabiler Schichtung wird diese vertikale Luftbewegung von der Schwerkraft gedämpft. Die Mischungshöhe ist somit bei gleicher Windstärke geringer. Am wirksamsten wird die Vertikalbewegung durch eine Temperaturinversion unterdrückt. Bei labiler Schichtung wird die durch dynamische Turbulenz begonnene Vertikalbewegung durch Konvektion fortgesetzt, und die Durchmischung kann durch die gesamte Troposphäre erfolgen.

Die in der Atmosphäre herrschenden Schichtungsverhältnisse werden als Temperatur- und Feuchtekurven durch Radiosondenaufstiege gemessen. In dieser Arbeit wurde die Mischungshöhe durch Radiosondenaufstiege bei Temperaturinversionen festgelegt. Falls sie fehlten, wurde die Mischungshöhe als die Höhe, in der der Wasserdampfgehalt der Troposphäre stark abnahm, bestimmt.

2.2.3 Transportbereiche und Zeitskalen für atmosphärische Prozesse

In der Tab. 2 findet sich eine Abgrenzung der in dieser Arbeit verwendeten Transportbereiche für atmosphärische Spurenstoffe, da die in der Literatur benutzten Begriffe lokal, regional und global nicht streng voneinander abgrenzbar sind.

Tab. 2: Bezeichnungen der atmosphärischen Transportbereiche (nach Ballschmiter, 1992).

Bezeichnung	Distanz (km)	Bezeichnung	Distanz (km)
punktuell	0 - 0,05	national	200 - 1 000
lokal	0,05 - 10	kontinental	1 000 - 5 000
regional	10 - 200	global	5 000 - 40 000

In der Troposphäre verläuft der horizontale Transport der Luft sehr schnell. In den mittleren Breiten beträgt die Umlaufzeit der Luft ca. 3-4 Wochen. Die bodennahe Windgeschwindigkeit (10 m über Meeresniveau) über der Nordsee beträgt im Mittel etwa 8 m/s (Winter: 10 m/s, Sommer: 5 m/s). Ein Luftpaket benötigt damit zum Überqueren der etwa 700 km breiten Nordsee ca. 24 Stunden. Ein Luftpaket aus der Arktis erreicht die europäischen Randmeere nach ca. 4 Tagen.

Vertikale Geschwindigkeiten der Luft liegen zwischen wenigen cm/s durch das geordnete Absinken bzw. Aufsteigen der Luft in Druckgebilden, mehreren Zentimetern an Fronten (z.B. 5-20 cm/s wenn eine warme Luftmasse über eine kalte Luftmasse gehoben wird) und Metern pro Sekunde durch

Konvektion und turbulente Durchmischung. Die Durchmischung der Prandtl-Schicht ist in wenigen Minuten erreicht und die der gesamten Mischungsschicht in wenigen Stunden. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei mittleren Windgeschwindigkeiten eine Antransportstrecke von 100 km ausreicht, um die zugemischten Spurenstoffe in der Mischungsschicht gleichmäßig zu verteilen (Hasse, 1984). Die vertikalen Transportgeschwindigkeiten können, wenn auch selten, die horizontalen deutlich übersteigen.

Der Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre ist mit 1-2 Jahren sehr langsam, und die Durchmischung der Luftmassen zwischen Nord- und Südhemisphäre ist aufgrund der starken Tropikfront (=innertropischen Konvergenz), die die Luftkreisläufe der Erdhalbkugeln voneinander trennt, ebenfalls sehr gehemmt und dauert ca. 1 Jahr (Junge, 1978).

2.3 Verweilzeiten und Senken der leichtflüchtigen Verbindungen in der Atmosphäre

Bei der Verteilung der Spurenstoffe in der Atmosphäre sind die physikalischen Prozesse eng mit photochemischen verzahnt. Sie führen zum physikalischen Austrag (z.B. Advektion, Regen) und zum chemischen Abbau der Spurensubstanzen, deren atmosphärische Verweilzeiten als Aufenthaltszeiten ("residence time") τ_r und, in der Literatur oft synonym gebraucht, Lebenszeiten ("life time") τ_l beschrieben werden.

Der Gehalt einer Verbindung in einem troposphärischen Reservoir, häufig wird die Gesamt-troposphäre (mit der Masse $4.25 \cdot 10^{18}$ kg $\sim 3 \cdot 10^{18}$ m³ unter Standardbedingungen) betrachtet, wird von den Quellen- und Senkenprozessen bilanziert:

$$\frac{dM}{dt} = F_{in} + Q - (F_{out} + S) \quad (1)$$

M :	Gesamtgehalt der Substanz im Reservoir
F_{in} :	physikalischer Eintrag in das System (Advektion, Vermischung,...)
Q :	interne Quellen (chemische Entstehung)
F_{out} :	physikalischer Austrag aus dem System (Verdünnung, Wash out,...)
S :	interne Senken (chemischer und photochemischer Abbau)

Der physikalische Austrag und der chemische Abbau sind Funktionen des Gesamtgehaltes der Verbindung im Reservoir:

$$F_{out} = k_p \cdot M \quad (2)$$

$$S = k_c \cdot M \quad (3)$$

k_p :	Austragskoeffizient
k_c :	Abbaukoeffizient

Ein Reservoir, in dem Quellen- und Senkenprozesse ausgeglichen sind ($dM/dt \approx 0$), befindet sich im Gleichgewicht (Steady-State), und es gilt für die Verweilzeiten der Verbindungen:

$$\tau_r = \frac{M}{F_{aus} + S} = \frac{1}{k_p + k_c} \quad (4)$$

τ_r : Aufenthaltszeit ("residence time")

$$\tau_l = \frac{M}{S} = \frac{1}{k_c} \quad (5)$$

τ_l : Lebenszeit ("life time")

Die Verweilzeit τ_r schließt alle physikalischen Austragswege und chemischen Abbauprozesse ein, wohingegen die Lebenszeit τ_l nur die chemischen Abbauprozesse berücksichtigt (Warneck, 1988). Mathematisch sind diese Zeiten definiert als die Abnahme der Konzentration der betreffenden Verbindung auf den e-ten Teil ($e = 2,72$) oder 38% der ursprünglichen Konzentration (nach Abschaltung aller Quellen) (Fabian, 1987).

Die Verteilung einer Verbindung in der Atmosphäre ist von ihrer Lebenszeit, den Durchmischungszeiten und der zeitlichen und räumlichen Verteilung der Quellen abhängig. Natürliche und noch stärker die anthropogenen Quellen der Spurengase weisen starke Inhomogenitäten auf. Inwieweit die emittierten Gase lokale, regionale oder globale Bedeutung besitzen, hängt ausschließlich von ihrer atmosphärischen Verweilzeit ab. Je kürzer die Verweilzeit einer Verbindung ist, desto ausgeprägtere Konzentrationsunterschiede zwischen verschiedenen Regionen, in Abhängigkeit von der Quellverteilung- und Entfernung, können beobachtet werden.

Im folgenden sollen die für die leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe relevanten Austrags- und Abbauprozesse genauer betrachtet werden.

2.3.1 Physikalischer Austrag von Halogenkohlenwasserstoffen aus der Atmosphäre

Neben der Vermischung mit Luftpaketen, die eine geringere Konzentration aufweisen, findet der physikalische Austrag der organischen Verbindungen aus der Atmosphäre durch trockene und nasse Deposition sowie durch "wash out" statt.

Die trockene Deposition (Adsorption der Verbindung durch den Untergrund, z.B. Boden oder Wasser) der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe über dem Meer ist gleichbedeutend mit dem Prozess des Air-Sea Exchange und wird in einem späteren Kapitel behandelt. Der Begriff Transfergeschwindigkeit ist dabei synonym mit der Depositionsgeschwindigkeit (Brimblecombe, 1986).

Im allgemeinen befinden sich Substanzen mit einem Dampfdruck $>10^{-7}$ Torr (20°C) in entlegenen Gebieten, bzw. $>10^{-6}$ Torr in städtischen Gebieten in der atmosphärischen Gasphase (Graedel, 1986). Polychlorierte Biphenyle, deren Dampfdrücke noch geringer sind, wurden ebenfalls zu 99 % in der Gasphase festgestellt. Aufgrund der Dampfdrücke $>10^{-1}$ Torr der in dieser Arbeit betrachteten

Substanzen sind sie nicht auf Partikeln zu erwarten, was durch Versuche in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte (siehe Material und Methode). Damit spielt die Deposition von Partikeln keine Rolle. Die nasse Deposition wird ausschließlich auf Partikel angewendet und wird daher hier ebenfalls nicht weiter behandelt.

Beim "wash out" werden die Verbindungen aufgrund ihrer Löslichkeit und ihres relativen Dampfdrucks (Henry-Konstante) in den Regentropfen gelöst. Dieser Prozess spielt für den Austrag von höherflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen aus der Atmosphäre eine wichtige Rolle (Eichmann et al., 1979). Das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Regentropfen stellt sich nach wenigen Sekunden (etwa 10 m Fallstrecke eines Regentropfens) ein (Warneck, 1988).

Unter der angenäherten Annahme, daß die Verbindungen aus der Höhe der Mischungsschicht ausgewaschen werden, ergibt sich die Menge der "ausgewaschenen" Substanz zu:

$$W = \frac{Nm \cdot c_g}{H \cdot Hm} \quad (6)$$

<i>W</i> :	"ausgewaschene Menge" [ng/m ³ · h]
<i>Nm</i> :	Niederschlagsmenge [m/h]
<i>c_g</i> :	Konzentration der Verbindung in der Gasphase [ng/m ³]
<i>H</i> :	Henry-Konstante der Verbindung [dimensionslos]
<i>Hm</i> :	Mischungshöhe [m]

Der Auswaschquotient beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen der Verbindungen zwischen Regen und Gasphase (entspricht theoretisch der reziproken dimensionslosen Henry-Konstante) (Ligocki, 1985):

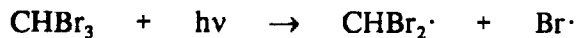
$$Aq = \frac{c_r}{c_g} \quad (7)$$

<i>Aq</i> :	Auswaschquotient = (1/H) [dimensionslos]
<i>c_r</i> :	Konzentration der Verbindung im Regen [ng/m ³]
<i>c_g</i> :	Konzentration der Verbindung in der Luft [ng/m ³]

2.3.2 Abbauprozesse in der Atmosphäre

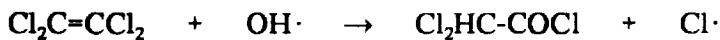
In der unteren Troposphäre sind die wichtigsten Abbauprozesse organischer Substanzen die Reaktionen mit den photochemisch entstandenen OH-Radikalen, mit Ozon und Stickoxiden sowie die Zerstörung der Verbindungen durch UV-Strahlung (Warneck, 1988). Es ist von der Art der Verbindung abhängig, welcher Abbauprozess die dominierende Rolle spielt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch Reaktionskonstanten beschrieben. Ausreichend stabile Verbindungen wie die fluorierten Alkane, Methylchlorid, Methylbromid und Tetrachlormethan werden in der Troposphäre nicht abgebaut, können in die Stratosphäre gelangen und unterliegen dort der Photolyse durch UV-Strahlung.

Die jodierten Kohlenwasserstoffe werden im wesentlichen durch Sonnenlicht photolytisch gespalten und besitzen atmosphärische Aufenthaltszeiten von wenigen Tagen (Chameides & Davies, 1980). Dieser Abbauprozess ist ebenfalls von Bedeutung für die bromierten Alkane, jedoch nur für Tribrommethan quantifiziert (Penkett, 1985; Barrie, 1988), das aufgrund dieses Prozesses eine troposphärische Lebenszeit von ca. 2 Wochen besitzt:



Bei der Photodissoziation durch Strahlung liegt eine unimolekulare Reaktion vor, deren Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration der abzubauenen Substanz abhängt, wenn von einer konstanten Verteilung und einem konstanten Fluß der an der Reaktion beteiligten Photonen ausgegangen wird. Die Geschwindigkeitskonstante j_s (Formel 8) enthält den Absorptionskoeffizienten, die Quantenausbeute der betrachteten Reaktion, das Spektrum und die Stärke des Sonnenlichts am betrachteten Ort (Brimblecombe, 1989).

Der hauptsächliche Abbauweg für die chlorierten Verbindungen ist die Reaktion mit OH-Radikalen. Die Photodissoziation von Ozon bringt den angeregten Sauerstoff hervor, der mit dem Wasser der Luft den größten Teil der OH-Radikale erzeugt. Der Prozeß der sog. Photooxidation der atmosphärischen Spurengase führt zu sauerstoffhaltigen polareren Verbindungen, die durch Niederschlag aus der Troposphäre ausgewaschen werden (Fabian, 1987).



Es entstehen bei der atmosphärischen Oxidation weiterhin z.B. Trichlor-Essigsäure, aus Trichlorethen entsteht Dichloressigsäure, und bei der Oxidation von 1,2-Dichlorethan kann unter anderem Chloracetaldehyd gebildet werden (Pearson, 1980). Es handelt sich hierbei und auch bei den Reaktionen mit Stickoxiden und Ozon um bimolekulare Reaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeit (Geschwindigkeitskonstante k_r , Formel 8) von der Konzentration beider beteiligten Moleküle abhängt.

Die Abbauprozesse der Verbindung können in folgender Formel zusammengefaßt werden, die mit praktisch anzuwendenden Größenordnungen die Gesamtsenke der Verbindung beschreibt:

$$S = \text{Konz} \cdot \left(\sum k_r \cdot n_r + j_s \right) \cdot 3.6 \cdot 10^3 \quad (8)$$

- S:** Gesamtsenke der Verbindung [ng/m³·h]
n_r: Teilchendichte der Substanz [Molekül/cm³]
Konz: atmosphärische Konzentration der Verbindung [ng/m³]
k_r: Geschwindigkeitskonstante für die Photooxidation [cm³/Molekül·s]
n_r: Teilchendichte des Reaktanten (OH, NO_x, Ozon) [Moleküle/cm³]
j_s: Geschwindigkeitskonstante der Photodissoziation der Substanz [s⁻¹]
M_r: Molekulargewicht der Verbindung [g/mol]
N_A: Avogadro-Konstante (6.023·10²³ Moleküle/mol)
3.6·10³: Einheitenkorrektur

Geschwindigkeitskonstanten der atmosphärischen Reaktionen

Die Geschwindigkeitskonstanten k_r für die Reaktionen einiger Verbindungen sind in der Literatur zu finden (Atkinson, 1989). Für einige der Reaktionen sind die Temperaturabhängigkeiten der Konstanten, die über die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden, bekannt und werden ebenfalls angegeben. Da für die meisten der hier betrachteten Substanzen, insbesondere die bromierten, jedoch keine Geschwindigkeitskonstanten in der Literatur zu finden waren, wurden sie mit einem QSAR-Modell (Quantitative-Structure-Activity-Relationship) von Atkinson (1987) berechnet.

Die Konzentration der an den Reaktionen beteiligten OH-Radikale wird über Modellrechnungen erhalten, da sie experimentell schwer zugänglich ist. Sie schwankt im Mittel zwischen $1 \cdot 10^5$ (Polar-Nacht über der Norwegischen Arktis: Isaksen, 1985) und $2 \cdot 10^6$ Moleküle/cm³ (Tropen: Logan, 1981; Fabian, 1987). Die Konzentration ist von der Intensität der Strahlung und damit von Tages- und Jahreszeit und Breitengrad sowie vom Verschmutzungsgrad der Luft abhängig. In dieser Arbeit wurde den Berechnungen eine mittlere Konzentration von $5 \cdot 10^5$ Molekülen/cm³ zugrunde gelegt, die für die mittleren Breiten im allgemeinen schon recht hoch ist (Warneck, 1988).

Die Lebenszeit der Verbindung in bezug auf OH-Radikale ergibt sich aus:

$$\tau_i = \frac{1}{k_r \cdot n_{OH}} \quad (9)$$

τ_i :	Lebenszeit der Verbindung
k_r :	Geschwindigkeitskonstante der Photodissoziation [cm ² /Molekül·s]
n_{OH} :	Teilchendichte der OH-Radikale [Moleküle/cm ³]

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten und berechneten OH-Lebenszeiten.

Die Angaben zu den atmosphärischen Lebenszeiten der bromierten Verbindungen sind teilweise recht schwankend, jedoch von gleicher Größenordnung. Die in dieser Arbeit bestimmten Verbindungen haben alle atmosphärische Lebenszeiten von wenigen Tagen bis zu maximal einem Jahr. Diese Lebenszeiten besagen, daß die Verbindungen in der Troposphäre abgebaut werden und keinen bedeutenden Eintrag in die Stratosphäre besitzen. Ihre Verweilzeit ist jedoch ausreichend, um die Verteilung in der Atmosphäre der Nordhalbkugel zu erlauben.

Für die halogenierten Verbindungen spielen die atmosphärischen Reaktionen mit Stickoxiden ($k_r < 10^{-16}$) und Ozon ($k_r < 10^{-20}$) für den Abbau in der Troposphäre keine Rolle. Die photolytische Zersetzung der chlorierten Verbindungen in der Troposphäre ist sehr langsam und somit ebenfalls zu vernachlässigen (Atkinson, 1989). Tab. 3 zeigt, daß die Photolyse von Tribrommethan 20 mal schneller ist als der Abbau durch OH-Radikale, und auch für die anderen bromierten Verbindungen ist ein Abbau durch Photolyse wahrscheinlich.

Tab. 3: Geschwindigkeitskonstanten k , atmosphärischer Reaktionen und Lebenszeiten halogenierter leichtflüchtiger Verbindungen.

Substanz und Reaktion	Konstanten k , (298 K) [cm ³ /Molekül·s]	Temperaturab- hängigkeit von k , [cm ³ /Molekül·s]	Quelle	τ_1 -Lebenszeit $n_{OH} : 5 \cdot 10^5$ Moleküle/cm ³
Trichlorethen + OH	$2.2 \cdot 10^{-12}$	$5.0 \cdot 10^{-13} \exp^{(+445/T)}$	Atkinson, 1989	10.5 Tage
Tetrachlorethen + OH	$1.7 \cdot 10^{-13}$	$9.4 \cdot 10^{-12} \exp^{(-1200/T)}$	Atkinson, 1989	136 Tage
1,2-Dichlorethan + OH	$2.2 \cdot 10^{-13}$		Warneck, 1988	105 Tage
1,2-Dibromethan + OH	$2.5 \cdot 10^{-13}$		QSAR, Atkinson 1987	93 Tage
Dibrommethan + OH	$7.54 \cdot 10^{-14}$		QSAR, Atkinson 1987	307 Tage
Dibrommethan + OH	$1.13 \cdot 10^{-13}$		Penkett, 1985	205 Tage
Dibromchlormethan + OH	$6.26 \cdot 10^{-14}$		QSAR, Atkinson 1987	370 Tage
Dichlorbrommethan + OH	$7.92 \cdot 10^{-14}$		QSAR, Atkinson 1987	293 Tage
Tribrommethan + OH	$4.39 \cdot 10^{-14}$		QSAR, Atkinson 1987	527 Tage
Tribrommethan + OH	$8.28 \cdot 10^{-14}$		QSAR, Atkinson 1987	280 Tage
zum Vergleich:				
o,m,p-Xylen + OH	$1.4-2.5 \cdot 10^{-11}$		Warneck, 1988	ca. 1 Tag
CCl ₃ F + OH	$< 5 \cdot 10^{-18}$		Atkinson, 1989	> 12 000 Jr.
Tribrommethan + hv	$J = 6 \cdot 10^{-7}$ [J/s]		Barrie, 1988	19 Tage

Der Prozeß, während dessen sich die relative Zusammensetzung einer Luftmasse bei ihrer Entfernung von der Quelle aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Verbindungen ändert, wird auch als "photochemische Alterung" einer Luftmasse bezeichnet (Roberts et al., 1984). Mit Hilfe der folgenden Gleichung (Rudolph & Koppmann, 1989) können die sich ändernden Konzentrationsverhältnisse zweier Verbindungen bei bekannten Ausgangskonzentrationen zu jedem beliebigen Zeitpunkt berechnet werden:

$$\frac{[S_1]_t}{[S_2]_t} = \frac{[S_1]_0}{[S_2]_0} \exp \left(- (k_{1(OH)} - k_{2(OH)}) \cdot [OH] \cdot t \right) \quad (10)$$

- $[S_1]_t$: Konzentration der Substanz 1 zum Zeitpunkt t [ng/m³]
 $[S_2]_t$: Konzentration der Substanz 2 zum Zeitpunkt t [ng/m³]
 $[S_1]_0$: Konzentration der Substanz 1 zum Zeitpunkt 0 [ng/m³]
 $[S_2]_0$: Konzentration der Substanz 2 zum Zeitpunkt 0 [ng/m³]
 $k_{1(OH)}$: OH-Geschwindigkeitskonstante für Substanz 1 [cm³/Molekül·s]
 $k_{2(OH)}$: OH-Geschwindigkeitskonstante für Substanz 2 [cm³/Molekül·s]
 $[OH]$: Teilchendichte der OH-Radikale [Moleküle/cm³]
 t : Dauer der Alterung, Zeitraum [s]

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Abbau durch OH-Radikale, in Einzelfällen die photolytische Zersetzung und zu einem geringen Maße der "wash out", die wesentlichen Austragspfade für die hier betrachteten halogenierten gasförmigen Verbindungen aus der Troposphäre darstellen.

2.4 Henry-Konstanten

Die Verteilung von organischen Spurensubstanzen zwischen Wasser- und Gasphase ist ein wichtiger Parameter, um Transferprozesse (z.B. "wash out" durch Regen und Air-Sea Exchange) in der Umwelt zu verstehen und zu modellieren. Der Gleichgewichtszustand einer gasförmigen Verbindung zwischen Wasser- und Gasphase wird über die Henry-Konstante beschrieben. Sie ist eine stark temperatur- und substanzabhängige Konstante. Henry-Konstanten wurden für eine Vielzahl von Verbindungen experimentell auf unterschiedliche Weise bestimmt (Sagebiel et al., 1992; Fendinger et al., 1989) und werden in verschiedenen Einheiten angegeben:

$$H = \frac{p_s}{c_l} \quad (11)$$

$$H = \frac{c_g}{c_l}$$

H :	Henry-Konstante [$\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$]; [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$]
p_s :	Dampfdruck der Verbindung in der Luft [atm , Pa]
c_l :	Wasserkonzentration [mol/m^3]
H :	Henry-Konstante [] (dimensionslos)
c_g :	Luftkonzentration [mol/m^3]

Zwischen der dimensionslosen Henry-Konstanten H und der dimensionsbehafteten Henry-Konstanten H besteht folgender Zusammenhang:

$$H = \frac{H}{R \cdot T} \quad (12)$$

R :	$8,205 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$; $8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$
T :	Temperatur [K]

Die in der Literatur zu findenden Henry-Konstanten für die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe können um mehr als 100 % (Hunter & Smith, 1983; Gosset, 1987; Mackay & Shiu, 1981; Nirmalakhandan, 1988) schwanken. Die zuverlässigsten Methoden für ihre Bestimmung ist die "gas stripping" und gleich folgend die "head-space" Methode (Mackay & Shiu, 1981; Sagebiel, 1992). Es ist ebenfalls möglich, die Konstanten näherungsweise über ihren Dampfdruck (p) und ihre Wasserlöslichkeit (s) zu erhalten: $H = p/s$ (Mackay & Shiu, 1981). Die verfügbaren Dampfdruckdaten sind jedoch recht unsicher (Nirmalakhandan, 1988). Nirmalakhandan verfeinerte ein QSAR-Modell (Quantitative-Structure-Activity-Relationship), um Henry-Konstanten zu berechnen.

Die Konstanten werden im allgemeinen für 20°C oder 25°C angegeben. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Wertes der dimensionsbehafteten Henry-Konstanten und dem Kehrwert der Temperatur: $\ln H = A - B/T$ (Lincoff & Gosset, 1984; Gossett, 1987; Mackay & Shiu, 1981). Andere Autoren beschreiben den linearen Zusammenhang zwischen der dimensionslosen Henry-Konstante H und dem Kehrwert der Temperatur (Hunter & Smith, 1983).

Soweit vorhanden wurden die kritisch begutachteten Konstanten für die interessierenden Verbindungen den experimentellen Veröffentlichungen entnommen. Weiterhin wurden die mit dem QSAR-Modell berechneten Konstanten verwendet. Die Steigungen der Temperatur-Regressionsgraden der Henry-Konstanten der leichtflüchtigen hydrophoben Verbindungen sind sehr ähnlich (Gossett, 1987; Hunter & Smith, 1983). Für die Temperaturkorrektur der Verbindungen, für die in der Literatur keine Temperaturkorrelationen berechnet, jedoch Henry-Konstanten bei einer Temperatur angegeben waren, wurde daher eine mittlere Steigung der Kurve angenommen (Gossett, 1987).

In der Tab. 4 finden sich die für die Berechnungen genutzten Henry-Konstanten, die Temperatur-Regressionsgeraden und die Quellen.

Tab. 4: Henry-Konstanten für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe und ihre Temperatur-Korrektur.

Verbindung	H [atm·m ³ /mol] (25°C)	Korrekturwert A: $\ln H_T = \ln H_{25^\circ\text{C}} + A/298 - A/T$	H [] (25°C)	Quelle
1,2-Dichlorethan	0,00109	4183	0,0444	Mackay & Shiu, 1981
Dibrommethan	0,00089	4183	0,0363	Nirmalakhandan, 1988
Trichlorethen	0,00937	4780	0,383	Gossett, 1987
Dichlorbrommethan	0,00240	4183	0,0982	Pankow & Rosen, 1988
Dibromchlormethan	0,00099	4183	0,0405	Pankow & Rosen, 1987
1,2-Dibromethan	0,00032	4183	0,0129	Mackay & Shiu, 1981
Tetrachlorethen	0,01736	4918	0,710	Gossett, 1987
Tribrommethan	0,00061	4183	0,0250	Mackay & Shiu, 1981

Für die Berechnung der Transferprozesse in der Umwelt wird meist die temperaturkorrigierte, dimensionslose Henry-Konstante H benutzt, ebenso in der vorliegenden Arbeit.

Gossett bestimmte für einige chlorierte C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe die Abhängigkeit der Henry-Konstanten vom Salzgehalt der Lösung. Die Zunahme der Henry-Konstanten betrug für die empfindlichst reagierende Verbindung in diesem Experiment Tetrachlorethen ca. 25 % in 0.69 M KCl (entspricht in etwa der Ionenstärke von Seewasser mit $S = 35$), für Trichlorethen ca. 20 %. In anderen Arbeiten wurden für ähnlich hydrophobe, leichtflüchtige Verbindungen (Alkylnitrate: Kames & Schurat, 1992) vergleichbare Größenordnungen gefunden.

2.5 Air-Sea Exchange (Gasaustausch zwischen Luft und Meerwasser)

Der Gasaustausch zwischen Meer und Atmosphäre wurde auf Grundlage unterschiedlicher Ansätze modelliert sowie experimentell untersucht und verschiedentlich rezensiert (Hasse, 1980; Liss, 1984; Broecker & Peng, 1984; Liss & Merlivat, 1986; Jähne, 1987).

Im Zwei-Film-Modell von Whitman (1923), das bis heute in modifizierter Form verwendet wird, werden jeweils an der Grenzschicht zwischen turbulent durchmischter Luft und turbulent durchmischem Wasser laminare Schichten beschrieben, in denen der Substanztransfer durch molekulare Diffusion erfolgt. Der in diesen Schichten herrschende Transferwiderstand ist viel größer als der Transportwiderstand der Verbindungen in der atmosphärischen Grenzschicht und der durchmischten Schicht des Ozeans, der daher praktisch zu vernachlässigen ist (Whitmann, 1923; Liss & Slater, 1974). Abb. 4 zeigt die Verhältnisse nach Liss & Slater (1974).

Der gesamte Transferwiderstand der Luft-Wassergrenzschicht entspricht zwei in Reihe geschalteten Widerständen. Der für den Transfer bestimmende Geschwindigkeitsschritt für hydrophobe Verbindungen mit großen Henry-Konstanten: $H > 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ (Mackay, 1979; Smith, 1981) ist die molekulare Diffusion durch die Wassergrenzschicht. Der Widerstand der Luftgrenzschicht kann für diese Stoffe vernachlässigt werden. Die totale Transfargeschwindigkeit k kann daher mit der Transfargeschwindigkeit im Wasser k_w gleichgesetzt werden (Liss & Merlivat, 1986).

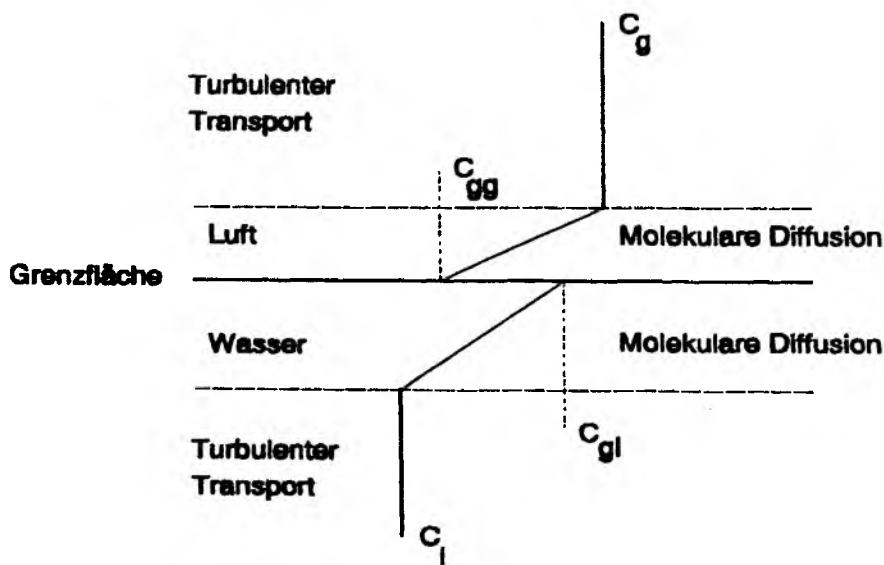


Abb. 4: Die Grenzfläche zwischen durchmischem Wasser und durchmischter Atmosphäre im Zwei-Film-Modell, nach Liss & Slater (1974).

Direkt an der Grenzfläche stehen die Gas (C_g)- und Wasserkonzentrationen (C_l) über die Henry-Konstante miteinander im Gleichgewicht: $C_g/C_l = H$. Die Richtung des Flusses wird vom Konzentrationsgradienten zwischen der Konzentration im turbulent durchmischten Meerwasser und der Konzentration, die aufgrund der Henry-Konstante bei gegebener Luftkonzentration an der Grenzfläche zu erwarten wäre, bestimmt. Wenn die Konzentration im turbulent durchmischten Meerwasser größer ist, geht der Fluß aus dem Ozean in die Atmosphäre, ist sie kleiner kehrt sich der Fluß um.

Die Gleichung für den Fluß hydrophober Verbindungen durch die Grenzschicht Atmosphäre/Meerwasser lautet gemäß Liss & Slater (1974):

$$F = k_w \cdot \left(\frac{c_g}{H} - c_l \right) \quad (13)$$

F :	Fluß der Verbindung durch die Grenzfläche [ng/m ² ·h]
k_w :	Transfargeschwindigkeit [cm/h]
c_g :	Konzentration der Verbindung in der durchmischten Atmosphäre [ng/m ³]
H :	Henry-Konstante [dimensionslos]
c_l :	Konzentration der Verbindung in der durchmischten Wasserschicht [ng/m ³]

Ein globaler mittlerer Wert für k_w von 20 cm/h wurde von Liss & Slater (1974) für die meisten unreaktiven hydrophoben Gase mit einem Molekulargewicht von 40 ± 25 g/mol angenommen, der von anderen Autoren bestätigt wurde (Broecker & Peng, 1974; Peng, 1979). Dieser Wert gilt, gemäß $k_w = D/z$ (nach 1. Fick'schem Diffusionsgesetz), für Verbindungen mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 2 \cdot 10^{-9}$ m²/s und der Dicke z der laminaren Wasserschicht von 36 µm (Peng, 1979).

Neben dem Film-Modell wurden Surface-Renewal- (Danckwerts, 1951) und Boundary-Layer-Modelle (Deacon, 1977) diskutiert (Liss & Merlivat, 1986; Hasse, 1990). Diese und eine Reihe von Windtunnelversuchen ergaben unterschiedliche Proportionalitäten; zwischen dem molekularen Diffusionskoeffizienten D und der Transfargeschwindigkeit k_w . Für $k_w \propto D^n$ fanden sich Werte für n zwischen 0.5 und 1. In Windtunnel- und Freilandversuchen wurde die Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit k_w von der Reibungsgeschwindigkeit der Luft u_* bestätigt, die ca. 1/20 der Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe beträgt (Liss, 1983).

Liss & Merlivat (1986) faßten die Modellerkenntnisse und die empirischen Befunde aus Windtunnel- und Freilandmessungen zu einem Schichtenmodell des Gastransfers zwischen Wasser und Atmosphäre zusammen, das unterschiedliche Windregime und damit auch Zustände der Wasseroberfläche (Kapillarwellen, Gasblasen, ...) zu berücksichtigen versucht. Sie normalisierten die Ergebnisse auf CO₂, das eine Schmidtzahl (Sc)

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (14)$$

Sc :	Schmidtzahl
ν :	Kinematische Viskosität des Meerwassers
D :	Diffusionskoeffizient der Verbindung

von 600 bei 20°C besitzt und gaben Beziehungen der Transfargeschwindigkeiten k_w mit der in 10 m gemessenen Windgeschwindigkeit u für 3 verschiedene Windregime an.

Für die sog. glatte Oberfläche ($u \leq 3.6$ m/s) gilt:

$$k_w = u \cdot 0.17 \quad (15)$$

für die raue Oberfläche ($3.6 \text{ m/s} < u \leq 13 \text{ m/s}$) gilt:

$$k_w = 2.85 \cdot u - 9.65 \quad (16)$$

und für das Regime der brechenden Wellen ($u > 13 \text{ m/s}$)

$$k_w = 5.9 \cdot u - 49.3 \quad (17)$$

Dabei wird k_w in cm/h angegeben.

Die von Liss & Merlivat (1986) formulierten Beziehungen zwischen der Windgeschwindigkeit und der Transfargeschwindigkeit wurden in Feldexperimenten (Atlas & Giam, 1986; Watson, 1991) und durch andere Methoden (Wanninkhof & Bliven, 1991) in größten Teilen bestätigt.

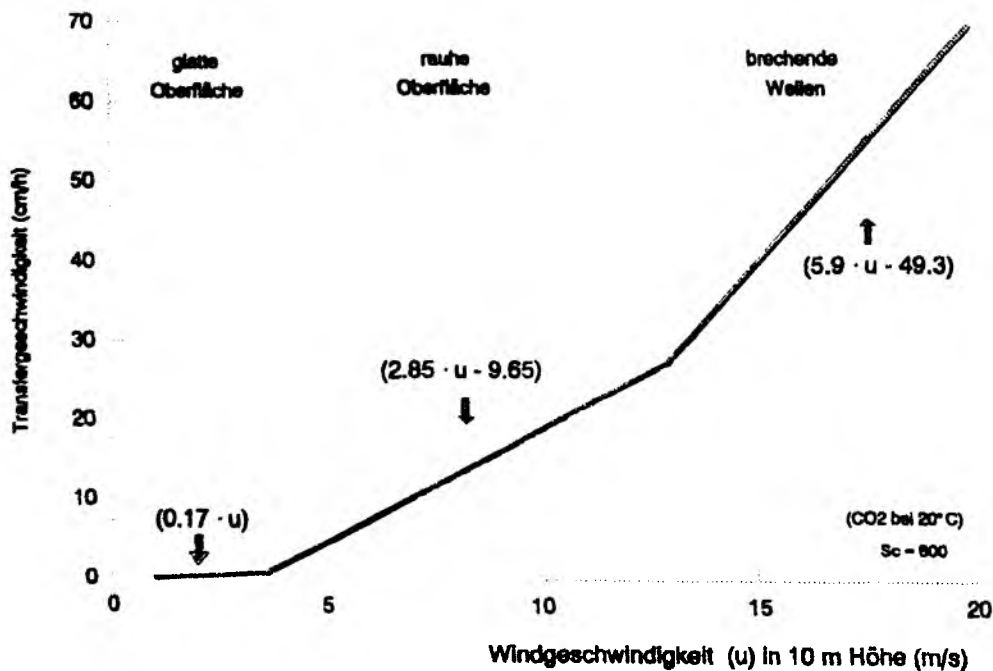


Abb. 5: Zusammenhang zwischen Transfargeschwindigkeit und der Windgeschwindigkeit für CO_2 bei 20°C ($Sc = 600$), nach Liss & Merlivat (1986).

Für mittlere Windstärken scheint das Modell gut verwendbar, jedoch fehlen Erklärungen für die teilweise in Feldexperimenten gefundenen abweichenden Transfargeschwindigkeiten bei niedrigen ($< 5 \text{ m/s}$) und hohen ($> 10 \text{ m/s}$) Windgeschwindigkeiten (Upstill-Goddard et al., 1990). Es wird diskutiert, ob das oben besprochene Modell den Gasaustausch für höhere Windgeschwindigkeiten und der damit verbundenen Veränderung der Wassertransferfläche durch Gasblasen und Kapillarwellen und der Veränderung der laminaren Grenzschichtdicke korrekt beschreibt (Csanady, 1990; Hasse, 1990) oder unterschätzt (Wallace & Wirick, 1992; Farmer et al., 1993; Watson, 1991). Die Mittellung über Windstärken verschieden langer Zeiträume und unbeachtete chemische Einflüsse bei niedrigen Windstärken könnten ebenfalls zu falschen Ergebnissen führen (Wanninkhof, 1992). Nach Phillip's Meinung (1992) wird der Temperatureinfluß des Meerwassers auf den Austausch in dem Modell unterschätzt.

Das parametrisierte Zwei-Film-Modell wurde wegen der leichten Handhabung schon häufig für großräumige Austauschrechnungen organischer Spurenverbindungen genutzt (Fogelqvist & Krysell, 1988, 19991; Nightingale, 1992; Plaß-Dülmer, 1992; Abrahamson & Klick, 1992). In dieser Arbeit wird es ebenfalls trotz der diskutierten Unsicherheiten für kleinräumige und kurzfristige Austauschprozesse verwendet, wie es auch schon von Watson (1991) erfolgreich durchgeführt wurde.

Die Parametrisierung des Modells gilt jedoch nur für eine Schmidtzahl von 600 (CO_2 bei 20°C). Da die Schmidtzahl und damit auch die Transfargeschwindigkeit eine substanz- und temperaturabhängige Größe ist, müssen diese Parameter einbezogen werden. Der Einfluß der Temperatur auf die Schmidtzahl wurde von Jähne (1980) für CO_2 experimentell ermittelt und wird über folgende Exponentialfunktion gut beschrieben (Plaß-Dülmer, 1992):

$$Sc_{(\text{CO}_2, T)} = 2.05 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{4374}{T}\right) \quad (18)$$

$Sc_{\text{CO}_2, T}$: Schmidtzahl von CO_2 bei der absoluten Temperatur T

Der molekulare Diffusionskoeffizient der verschiedenen Gase, der die Schmidtzahl bestimmt, ist nur für wenige Gase bekannt. In guter Näherung kann die physikalische Tatsache, daß sich die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase, die proportional zum Diffusionskoeffizienten sind, umgekehrt proportional zu den Wurzeln ihrer Molekulargewichte verhalten (Atkins, 1986), für die Umrechnung auf verschiedene Gase (z.B. leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe) genutzt werden (Liss & Slater, 1974):

$$\frac{k_{w(\text{CO}_2, T)}}{k_{w(s, T)}} = \frac{\sqrt{M_s}}{\sqrt{M_{\text{CO}_2}}} \quad (18)$$

$k_{w(\text{CO}_2, T)}$: Transfargeschwindigkeit von CO_2 bei der Temperatur T

$k_{w(s, T)}$: Transfargeschwindigkeit der Substanz bei der der Temperatur T

M_{CO_2} : Molekulargewicht von CO_2

M_s : Molekulargewicht der Substanz

In den verschiedenen Windregimen besitzen die Schmidtzahlen der Gase und die Transfergeschwindigkeiten verschiedene Proportionalitäten (Liss & Merlivat, 1986), die zur Umrechnung genutzt werden können.

Für $u \leq 3.6$ m/s gilt:

$$\frac{k_{ws1}}{k_{ws2}} = \left(\frac{Sc_{s2}}{Sc_{s1}} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (20)$$

für $u > 3.6$ m/s gilt:

$$\frac{k_{ws1}}{k_{ws2}} = \left(\frac{Sc_{s2}}{Sc_{s1}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (21)$$

k_{ws1} : Transfergeschwindigkeit der Substanz 1
 k_{ws2} : Transfergeschwindigkeit der Substanz 2
 Sc_{s1} : Schmidtzahl für die Substanz 1
 Sc_{s2} : Schmidtzahl für die Substanz 2

So ergeben sich aus den oben dargestellten Berücksichtigungen von Windregime, Wassertemperatur und substanzspezifischen Größen folgende Formeln für die Berechnung des Flusses einer Substanz zwischen Luft und Meerwasser.

Für $u \leq 3.6$ m/s gilt:

$$F_{(u, T)} = \left(\frac{600}{2.05 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{4374}{T}\right)}} \cdot \frac{\sqrt{M_{CO_2}}}{\sqrt{M_s}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot (0.17 u) \cdot \left(\frac{c_g}{H} - c_w \right) \quad (22)$$

für $3.6 \text{ m/s} < u \leq 13 \text{ m/s}$ gilt:

$$F_{(u, T)} = \left(\frac{600}{2.05 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{4374}{T}\right)}} \cdot \frac{\sqrt{M_{CO_2}}}{\sqrt{M_s}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (2.85 u - 9.65) \cdot \left(\frac{c_g}{H} - c_w \right) \quad (23)$$

für $u > 13 \text{ m/s}$ gilt:

$$F_{(s, T)} = \left(\frac{600}{2.05 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{4374}{T}\right)}} \cdot \frac{\sqrt{M_{CO_2}}}{\sqrt{M_s}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (5.9 u - 49.3) \cdot \left(\frac{c_g}{H} - c_w \right) \quad (24)$$

Auf diese Weise kann der Austausch der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe zwischen Luft und Meerwasser näherungsweise modelliert werden. Als Ergebnisse werden Substanzflüsse pro Flächen- und Zeiteinheit erhalten; in dieser Arbeit werden im allgemeinen $\text{ng/m}^2\cdot\text{h}$ angegeben.

2.6 Modelle für die Interpretation und Bilanzierung der atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Verbindungen

Für die Bilanzierung der Verbindungen in einem troposphärischen Reservoir über den europäischen Randmeeren wurden mehrere Ansätze verfolgt. Sie sollten unter anderem die Interpretation von Meßergebnissen einer Meßkampagne (NOSE'91, Lagrangesches Experiment) unterstützen, während derer eine Luftmasse mehrfach beprobt wurde, um Eingangs- und Ausgangskonzentrationen der interessierenden Verbindungen festzustellen und zu erklären. Der Beitrag des Air-Sea Exchange zum Gesamttransport der Verbindungen über die nordeuropäischen Randmeere sollte ebenfalls bestimmt werden.

Die Modellvorstellungen, die den Ansätzen zugrunde liegen, und die Eingangsparameter sind mit Unsicherheiten behaftet, jedoch bietet der Vergleich der Modellergebnisse mit den Meßwerten zum Beispiel Anhaltspunkte dafür, ob wesentliche Prozesse bei der Interpretation der Gehalte der Verbindungen in der Atmosphäre ausgelassen wurden. Insbesondere durch die Messung mehrerer Parameter der transportierten Luftmassen lassen sich Schlüsse auf den Anteil von Transformations-, Verdünnungs- und Flußprozessen ziehen.

Box-Modell (Lagrangescher Ansatz)

Eine Art der durchgeführten Bilanzierung beschreibt die zeitliche Änderung der atmosphärischen Konzentrationen innerhalb eines Luftpaketes während des Transportes. Abb. 6 zeigt den Ansatz, in dem die gut durchmischte atmosphärische Grenzschicht mit der Mischungshöhe H_m als oberer Begrenzung und einer bestimmten Länge d betrachtet wird. Es wurde der stationäre Fall untersucht in dem die Windgeschwindigkeit v , der physikalische Austrag (vertikaler Austausch mit der freien Troposphäre) und der Abbau der Verbindungen (OH, Photolyse) während des Transportweges eines Luftpaketes über die Strecke d konstant bleiben. Neben der Eingangskonzentration (Antransport durch Advektion) wurde der Gasaustausch zwischen Meerwasser und Luft als zusätzlicher Eintragspfad für die leichtflüchtigen Verbindungen berücksichtigt.

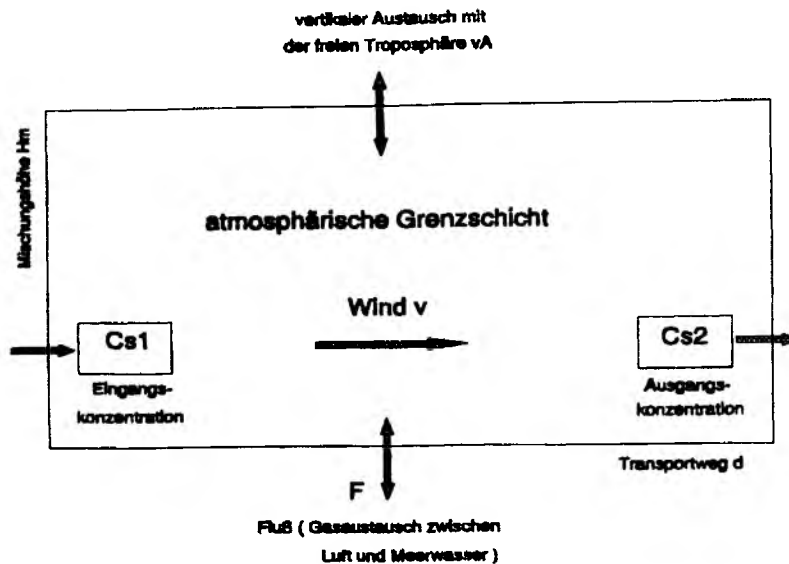


Abb. 6: Box-Modell für Austauschrechnungen (Lagrangescher Ansatz).

Für die Änderung der atmosphärischen Konzentration der Verbindung im Luftpaket (1 m³) nach einer bestimmten Zeit gilt (nach Warneck, 1989; modifiziert):

$$C_{s2} = C_{s1} \cdot \exp\left(-\left(k_p + k_c\right) \cdot \frac{d}{v}\right) + \frac{F \cdot d}{v \cdot Hm} \cdot \exp\left(-\left(k_p + k_c\right) \cdot \frac{d}{v}\right) \quad (25)$$

- C_{s2} : Ausgangskonzentration der Verbindung [ng/m³]
- C_{s1} : Eingangskonzentration der Verbindung [ng/m³]
- k_p : Koeffizient für den physikalischen Austrag [s⁻¹]
- k_c : Koeffizient des chemischen Abbaus [s⁻¹]
- d : Länge der Box [m]
- v : Windgeschwindigkeit [m/s]
- F : Fluß der Substanz aus dem Meerwasser [ng/m²·h]
- Hm : Höhe der durchmischten Schicht [m]

Der physikalische Austragskoeffizient k_p betrifft den vertikalen Austausch mit der freien Troposphäre ($k_p = vA/Hm$). In der Literatur wird ein grober Mittelwert von 1cm/s für vA angegeben (Schulz, 1993). Durch Konvektion können die Austauschgeschwindigkeiten viel größere Werte annehmen (s. Kap. 2.2.3).

Der chemische Abbaukoeffizient k_c berücksichtigt die Photodissoziation und den Abbau durch OH-Radikale. Für die Bilanzierung der meisten hier betrachteten Verbindungen über einen kurzen Transportweg kann der Term vernachlässigt werden. Für die Verbindung mit der kürzesten Lebenszeit (Trichlorethen: 10 Tage) beträgt der chemische Abbau, auch bei Annahme sehr hoher OH-Teilchendichten ($5 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³), bei der Bilanzierung über die gesamte Nordsee-Breite (700 km) bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von 8 m/s nur 10 % auf dem 24 Stunden dauernden Transportweg.

In diesem Modell wird die aus dem Meerwasser emittierte Menge bzw. die ins Meerwasser deponierte Menge einer Substanz so betrachtet, als wäre sie schon am Eingang der Box zur Atmosphärenkonzentration hinzugekommen bzw. von ihr verschwunden und zeitgleich mit dieser den Abbau- und Verdünnungsprozessen unterworfen bzw. entzogen worden. Da der Prozeß des Air-Sea Exchange jedoch kontinuierlich über die gesamte Transportstrecke erfolgt, müßte das Modell u.a. in dieser Hinsicht noch verfeinert werden. Das entfiel im Rahmen dieser Arbeit, da das Modell in 1. Näherung die herrschenden Verhältnisse beschreibt.

Für einige Grenzfälle sei erwähnt, daß der exponentielle Teil der Gleichung vernachlässigt werden kann, wenn kein Austrag und Abbau stattfinden. Der Term des Flusses kann vernachlässigt werden, wenn Luft und Meerwasser im Bezug auf die jeweilige Substanz im Gleichgewicht sind.

Diese Bilanzierungsart wurde auf einige ausgewählte Probenpaare der Meßkampagnen angewendet, um die Veränderungen innerhalb einer Luftmasse während des Transportes über das Meer zu beschreiben. Der Exponent der Formel 25 ($k_p + k_c$), der ein Maß für die Veränderungen innerhalb der Luftpakete darstellt, wurde berechnet, und die Berechnung der vertikalen Austauschgeschwindigkeit v_A für die Verbindungen wurde als Interpretationshilfe für Depositionsstudien (Aerosole und Schwermetalle) genutzt.

Vermischung von Luftmassen unterschiedlicher Zusammensetzung

Es sollte untersucht werden, ob die Vermischung von Luftmassen mit unterschiedlicher Zusammensetzung beobachtete Variabilitäten erklären kann. Für die Rechnung wurde folgender Ansatz genutzt:

$$C_{S2} = (1 - x) \cdot C_{S1} + x \cdot C_{S3} \quad (26)$$

C_{S2} :	Konzentration der Verbindung in Luftmasse 1 [ng/m ³]
C_{S1} :	Konzentration der Verbindung in Luftmasse 2 [ng/m ³]
C_{S3} :	Konzentration der Verbindung in der Mischluft [ng/m ³]

Eulerscher Ansatz

Alle Vorgänge, die beim Transport der leichtflüchtigen Verbindungen über das Meer wirksam sind (Abbau durch OH-Radikale, Photolyse, Auswaschung durch Regen, Air-Sea Exchange, vertikale und laterale Vermischung mit geringer kontaminierter Luft), wurden bilanziert. Es sollte gezeigt werden, wie groß der Einfluß einzelner Parameter auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen ist, um die Bedeutung der Prozesse abzuschätzen.

Dazu wurde ein Eulersches Modell verwendet, in dem als Voraussetzung gilt, daß Quellen und Senken der Verbindungen ausgeglichen sein müssen und dadurch die Konzentration der Verbindung in der Box konstant bleibt.

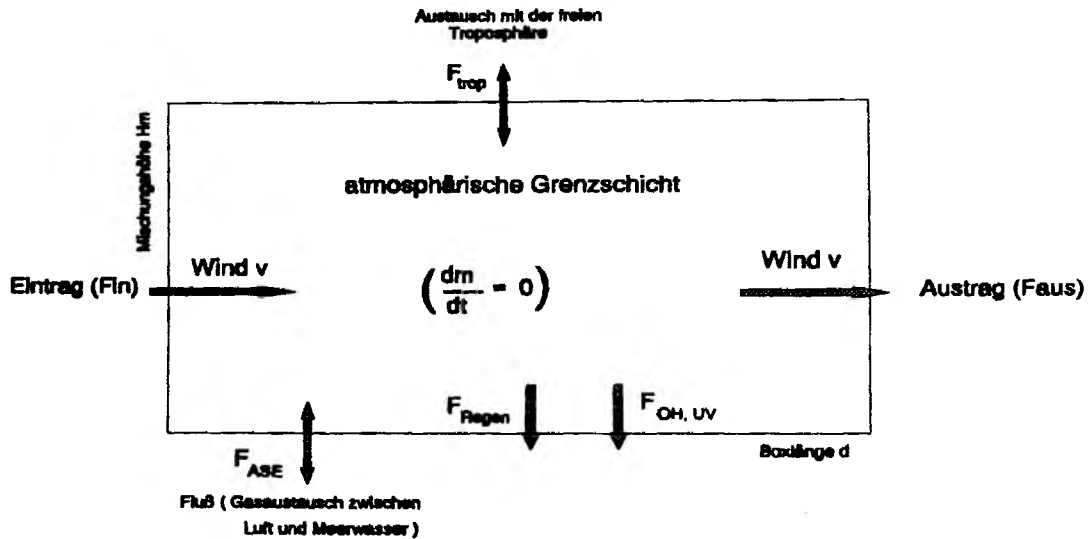


Abb. 7: Box-Modell für Bilanzierung der Prozesse (Eulerscher Ansatz).

Für die Bilanz, deren Ansatz in Abb. 7 dargestellt ist, gilt:

$$\frac{dM}{dt} = F_{in} + F_{ASE} - F_{aus} - F_{trop} - F_{OH} - F_{UV} - F_{Regen} \approx 0 \quad (27)$$

- dM/dt : zeitliche Änderung der Konzentration in der Box
- F_{in} : Eintrag durch Advektion [g/Zeit]
- F_{ASE} : Eintrag (Austrag) durch Air-Sea Exchange [g/Zeit]
- F_{aus} : Austrag durch Advektion [g/Zeit]
- F_{trop} : Austausch mit der freien Troposphäre [g/Zeit]
- F_{OH} : Abbau durch OH-Radikale [g/Zeit]
- F_{UV} : Photolyse [g/Zeit]
- F_{Regen} : Austrag durch Regen [g/Zeit]

3 Material und Methoden

3.1 Methode zur Analyse der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe und weiterer organischer Spurenverbindungen in der Atmosphäre

Grundlagen

Es sollte eine Vielzahl der unpolaren leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe des komplexen Gemisches in der Luft enthaltener organischer Spurenstoffe (Konzentrationen von wenigen ng/m^3) in einer großen Probenzahl aus verschiedenen marinen Gebieten analysiert werden. Als Zusatzinformation über den Gesamtcharakter der Probe sollten ebenso reine Kohlenwasserstoffe bestimmt werden. Die Methode der Wahl ist die kapillargaschromatographische Trennung der Substanzen mit anschließender selektiver Detektion. Vor der Analyse ist eine Anreicherung der Verbindungen notwendig, um die kleinen Substanzmengen nachweisen zu können.

Als Techniken für die Überführung der gasförmigen Verbindungen in den Gaschromatographen werden die Gesamtluftprobennahme in Plastik- (Kowalski et al., 1985), Glas- (Ballschmiter et al., 1986) oder Metallbehältern (Rudolph et al., 1981, Rasmussen & Khalil, 1982; Javanty, 1989), die kryogene Anreicherung in Gasprobenschleifen (Penkett et al, 1985; Bächmann & Polzer, 1989) und die Probennahme an Adsorbentien verwendet. Gute Übersichten über die Methoden und ihre Vor- und Nachteile findet man u.a. bei Lodge (1989) und Rudolph (1986, 1990). Die Gesamtluftprobennahme ist eine apparativ- und kostenaufwendige Methode, deren Vorbereitung und Lagerung platzintensiv ist, jedoch für inerte und sehr leichtflüchtige Verbindungen gute Ergebnisse lieferte (Rudolph, 1990). Für reaktive Verbindungen und solche mit höheren Siedepunkten können Wandeffekte auftreten, die die Analyseergebnisse verfälschen. Die kryogene Anreicherung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe ist sehr aufwendig in der Logistik, da Kältemittel in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen müssen.

Die Anreicherung der Spurengase aus Luft durch Adsorption ist einfach in der Handhabung, zeichnet sich durch Kosten- und Platzersparnis aus und liefert dennoch sehr zuverlässige Ergebnisse für leichtflüchtige organische Substanzen. Als Adsorptionsmittel werden anorganische Adsorbentien, Aktivkohlen und organische Polymere eingesetzt. Die Substanzen werden von diesen mit Lösemitteln oder thermisch desorbiert. Bei der Extraktion der Adsorbentien mit Lösemitteln werden Blindwert- und Kontaminationsprobleme vergrößert, und der Anreicherungsseffekt geht für die leichtflüchtigen Verbindungen verloren, da kein Abdestillieren des Lösungsmittels möglich ist und nur wenige μL der Probe in den Gaschromatographen injiziert werden können. Die Vorteile der thermischen Desorption sind darin zu sehen, daß das gesamte Probenvolumen zur Analyse eingesetzt werden kann und eine aufwendige Handhabung der Probe unterbleibt, wodurch Kontamination vermieden wird. Die Kombination der adsorptiven Probennahme mit der thermischen Desorption als Injektionsverfahren für die Gaschromatographie ist besonders für die Verringerung der Nachweisgrenzen geeignet. Durch eine sorgfältige Auswahl geeigneter Adsorbentien, guter Reinigungs- und Probennahmebedingungen sowie optimierter Thermodesorptionsbedingungen erhält man eine zuverlässige Methode zur Überführung atmosphärischer organischer Spurensubstanzen mit Konzentrationen von wenigen ng/m^3 Luft in den Gaschromatographen.

Die Methode der gaschromatographischen Bestimmung organischer Spurenstoffe wird seit Beginn der 70er Jahre durchgeführt. In den letzten Jahren wurden weitere erhebliche Fortschritte durch die Einführung der Kapillarsäulenchromatographie und u.a. der multidimensionalen Chromatographie

(Duinker et al., 1988) erzielt, die es ermöglichen, unter sorgfältigster Auswahl der Trennbedingungen die komplexen Gemische der in der Umwelt vorhandenen Verbindungen befriedigend zu trennen und zu analysieren. Die kapillargaschromatographische Trennung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe muß auf dick belegten und/oder langen Kapillarsäulen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, damit eine befriedigende Trennung der Substanzen erreicht wird (Schulte, 1983; Schaeffer, 1990). Die vollständige Trennung und Charakterisierung der Komponenten (meist mehr als 100) einer Luftprobe scheint mit einer Säule unmöglich. Durch die Verwendung mehrerer Trennsäulen kann die Zahl der unlösbaren Trennprobleme jedoch minimiert werden. Für den Nachweis halogenierter Kohlenwasserstoffe steht mit dem ECD (electron-capture-detector, Elektronen-Einfang-Detektor) ein sehr empfindlicher, selektiver Detektor zur Verfügung. Für den Nachweis nichthalogener Kohlenwasserstoffe eignet sich der universelle FID (Flammen-Ionisations-Detektor) sehr gut. Bei der Auswahl des Kalibrierverfahrens muß der komplexen Zusammensetzung der Luftproben und dem großen Konzentrationsbereich der enthaltenen ECD-aktiven Verbindungen im Hinblick auf Kapillartrennung und Detektorresponse (Nachweisgrenzen und Linearitätsbereich) Genüge getan werden.

Gesamtmethode, praktische Durchführung

Abb. 8 gibt eine Übersicht über die verwendete Methode. Für die Probennahme wurde Luft durch Adsorptionsmittel enthaltende Glasrohre mit batteriebetriebenen Konstantflußpumpen gezogen. Die Adsorptionsröhrchen wurden zur Analyse in ein automatisches Thermodesorptionsgerät eingebaut, welches über zwei Kühlfallen mit einem Kapillargaschromatographen verbunden war. Die organischen Spurensubstanzen wurden unter Heliumstrom von dem Adsorptionsmittel desorbiert. Über die beiden Kühlfallen wurde das Gasflußvolumen reduziert und die Substanzen am Beginn der Kapillarsäule fokussiert. Wasserstoff diente als Trägergas für die chromatographische Trennung. Die Detektion der Verbindungen erfolgte mit einem ECD und anschließend mit einem FID. Die Signale der Detektoren wurden über Integratoren ausgewertet.

Die Zuordnung der Substanzen erfolgte über die Retentionszeiten von Standardverbindungen auf verschiedenen Kapillarsäulen. Für die Quantifizierung wurden komplex zusammengesetzte Standards unterschiedlicher Konzentrationen genutzt. Kalibrierkurven wurden mit dem PC-Programm "Matlab" erstellt. Die Gehalte der Verbindungen in den Luftproben und die Fehler der Methode wurden ebenfalls mit diesem Programm berechnet. Zur Qualitätssicherung wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die die Leistungsfähigkeit der verwendeten Methode beschreiben.

3.2 Qualitative Analyse (Charakterisierung der Komponenten des Analyse-Systems)

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten des Analysesystems charakterisiert. Theoretische Grundlagen und Überlegungen, die zu ihrer Auswahl führten sowie die praktische Durchführung der Arbeiten werden erläutert. Eine Übersicht über die verwendeten Geräte, Gase und Chemikalien findet sich im Anhang 1.

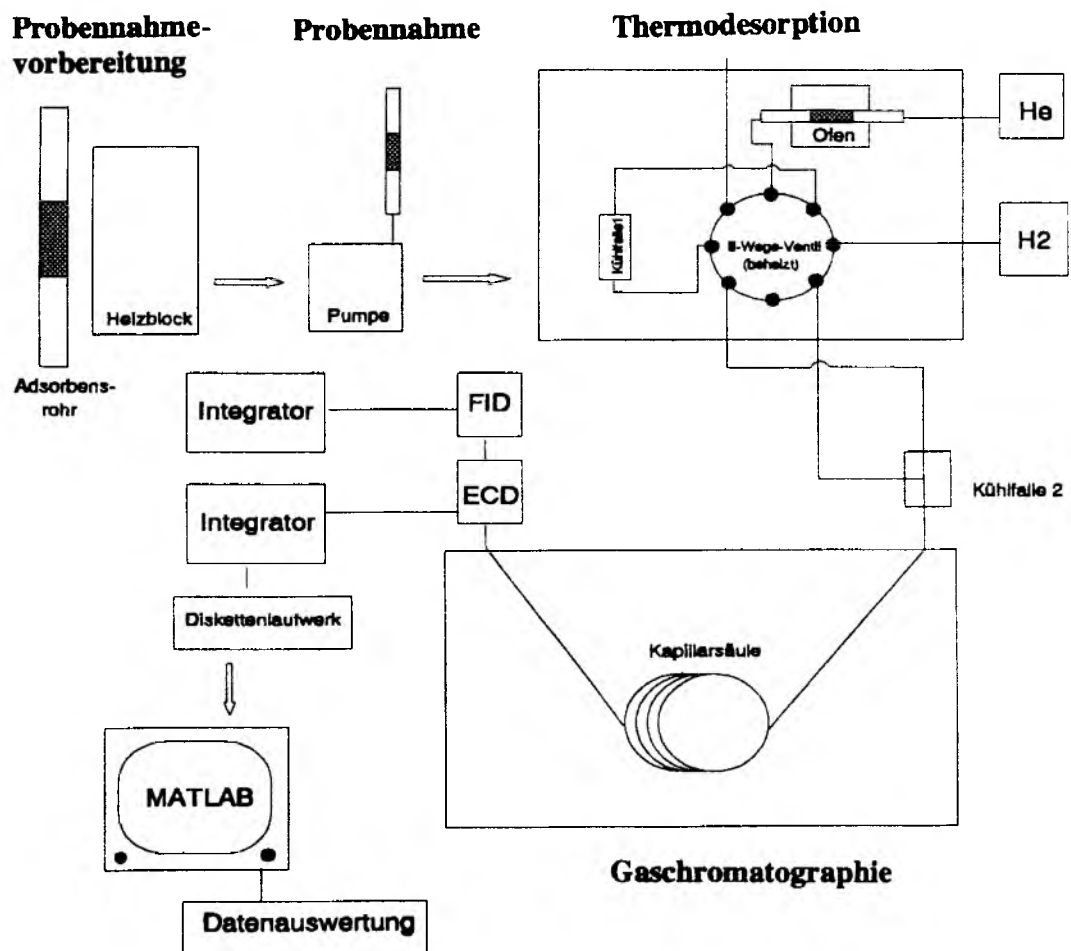


Abb. 8: Methode zur Analyse der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre.

3.2.1 Adsorbentien

Grundlagen für die Adsorbentienauswahl

Die Anreicherung organischer Spurensubstanzen aus Luft für die Thermodesorption erfolgt mit Adsorbentien, die meist auch als stationäre Phasen in der Gaschromatographie eingesetzt werden. Sie müssen inert, temperaturstabil und hydrophob sein sowie gute Adsorptions- und Desorptionseigenschaften besitzen.

Inertheit: Das Adsorbens soll keine Reaktivität gegenüber den adsorbierten Substanzen besitzen, nicht mit Sauerstoff reagieren und stabil gegenüber Licht sein. Es soll keine leichtflüchtigen Verbindungen enthalten, die zu hohen Blindwerten bei der Analyse führen.

Temperaturstabilität: Es darf in dem Temperatureinsatzbereich nicht zu Strukturveränderungen oder Abbauphänomenen des Adsorbens kommen, die erhöhte Blindwerte oder Substanzverluste zur Folge haben könnten.

gute Adsorptionseigenschaften: Die Adsorptionseigenschaften eines Adsorbens werden durch das Retentionsvolumen beschrieben. In der Literatur werden unterschiedliche Definitionen dafür benutzt (v. d. Straeten et al., 1985). Im allgemeinen wird darunter das Luftvolumen mit einer bestimmten Konzentration der zu untersuchenden Spurensubstanz verstanden, das unter gegebenen Adsorptionsbedingungen (Temperatur, Gasfluß) durch das Adsorptionsmittel gesaugt werden kann, ohne daß ein Durchbruch der Substanzen erfolgt. Die spezifische Oberfläche der porösen Polymere hat bedeutenden Einfluß auf die Sammelkapazität der Adsorbentien. Die Siedepunkte und strukturellen Eigenschaften der zu adsorbierenden Substanzen (Adsorptive), ihre Konzentrationen und Konzentrationsverhältnisse zueinander und das Vorliegen von Störsubstanzen wie Wasser beeinflussen das Retentionsvolumen ebenfalls (Brown & Purnell, 1979). Die in der Literatur angegebenen Daten können nur als Anhaltspunkte für die Eigenschaften eines Adsorbens dienen und müssen in der Praxis neu bewertet werden.

Hydrophobie: Das Adsorbens sollte kein Wasser adsorbieren, damit die Adsorptionseigenschaften im Laufe der Probennahme nicht verändert und die Gaschromatographie nicht gestört wird.

gute Desorptionseigenschaften: Die adsorbierten Substanzen sollten bei milden Bedingungen (niedrige Temperaturen und kurze Desorptionszeiten) vom Adsorptionsmittel desorbiert werden können, damit sie nicht verändert oder zerstört und Reaktionen untereinander vermieden werden können.

Die Eigenschaften verschiedener Adsorptionsmittel wurden intensiv untersucht und für verschiedene Anwendungen verglichen (Butler & Burke, 1976; Tanaka, 1978; Roberts et al., 1984; Bruner et al., 1978; Vidal-Madjar et al., 1978; Jonsson & Berg, 1980), und es gibt gute Übersichtsartikel (Nunez et al., 1984; Rudolph et al., 1990) über die Einsatzmöglichkeiten und -grenzen verschiedener Materialien. Die Einsatzform des Adsorbens (Größe des Materials, Dichte der Packung) und die Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, Durchflußgeschwindigkeit bei der Probennahme, das Probennahmenvolumen, die Zusammensetzung der Luft am Probennahmeort), unter denen ein Adsorbens angewendet wird, haben einen starken Einfluß auf seine Leistungsfähigkeit. Die für die Auswahl eines Adsorbens für eine spezifische Anwendung zu beachtenden Faktoren sind sehr komplex, und es ist für jede Anwendung ein spezifischer Kompromiß zu suchen.

Es wurden anorganische Materialien, darunter Aluminiumoxid, Silikagel und Silikate (Harper & Purnell, 1990), Aktivkohlen (Frank & Frank, 1987; Cocheo et al., 1987; Filatova et al., 1983; Lindskog et al., 1988), Carbpak™ (Crescentini et al., 1983), Porapak™, Kohlenstoffmolekularsiebe (Carbosieve™) und organische Polymere, wie Amborsorbe™, Chromosorbe™, Polyurethan, Amberlite™-Harze, XAD-2 (Henricks-Eckerman, 1990) und Tenax™ (Bellar & Lichtenberg, 1974; Billings & Bidleman, 1980) für die Anreicherung organischer Spurensubstanzen aus der Atmosphäre eingesetzt.

Für die quantitative Adsorption unpolarer leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe und anderer organischer Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen 60°C und 250°C aus Umgebungsluft in gering kontaminierten Gebieten hat sich Tenax® sehr gut bewährt (Kirschmer, 1983; Baumann & Heumann, 1987; Roberts et al., 1984; Class & Ballschmiter, 1986a, b, 1988). Dieses Adsorbens (Polymer aus 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid) wurde Ende der 60er Jahre in den AKZO Research Laboratories entwickelt und von van Wijk in die Gaschromatographie eingeführt (van Wijk, 1970).

Es eignet sich gut für die thermische Desorption von leichtflüchtigen Verbindungen, da es kein Wasser adsorbiert, für die meisten Spurensubstanzen gute Retentionsvolumina (Brown & Purnell, 1979; Krost et al., 1982) besitzt, geringe Desorptionstemperaturen aufweist, bis 375°C stabil ist, geringe Blindwerte besitzt und keine starke Reaktivität zeigt (Bertoni et al., 1981; Pellizari et al., 1984; Pellizari & Krost, 1984). Weiterhin zeigt es keine Sammeleigenschaften für anorganische Gase wie Ozon, NO_x und elementare Halogene. Als Artefakte wurden sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe und Chlorbenzole beobachtet (Tanaka, 1978; Pellizari & Krost, 1984; Pellizari et al., 1984; Walling et al., 1986). Eine Minimierung der Artefakte wurde bei Mehrfacheinsatz des Tenax beobachtet (MacLeod & Ames, 1980; Roberts et al., 1984). Die Entwicklung dieses Adsorbens führte vom Tenax GC über Tenax TA (geringere Blindwerte) zum Tenax GR, das eine höhere Sammelkapazität für die meisten Substanzen besitzen soll (Firmeninformation Chrompack, 1992).

Aktivkohlen und Molekularsiebe besitzen sehr gute Sammelkapazitäten, auch für extrem niedrig siedende Verbindungen (< 40°C). Sie adsorbieren jedoch auch Wasser und besitzen schlechte Desorptionseigenschaften für Verbindungen mit höheren Siedepunkten (> 60°C) (Mieure, 1977). Die zu ihrer vollständigen Desorption notwendigen Temperaturen (> 400°C) würden einige der Substanzen zerstören (Zlatkis et al., 1973). Bei hochaktiven Adsorbentien wie den Aktivkohlen, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid wurden bei der Desorption Umlagerungen beobachtet (Bellar & Lichtenstein, 1974; Vreeken et al., 1988). Polare Adsorbentien wie Silikagel, Aluminiumoxid und anorganische Molekularsiebe adsorbieren ebenfalls Wasser. Die Probe ist ohne vorherige Trocknung für die Thermodesorption und anschließende Gaschromatographie ungeeignet.

Adsorbentien wie Amberlite-Harze, XAD-2 und Polyurethan werden vorrangig für die Probennahme hochsiedender Verbindungen eingesetzt, da sie leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe nur sehr unzureichend adsorbieren. Porapak™ und Chromosorbe™ besitzen sehr niedrige Temperaturgrenzen und zersetzen sich während der Thermodesorption sehr leicht, was zu Artefakten führen kann. Durch die Serienschaltung mehrerer Adsorptionsmittel können die positiven Sammel- und Desorptionseigenschaften der Adsorbentien kombiniert und negative Eigenschaften teilweise kompensiert werden (Düblin & Thöne, 1988; Reineke & Bächmann, 1985; Hodgson et al., 1986; Chan et al., 1990).

Zur Entfernung der Feuchtigkeit aus den Proben wurden anorganische Salze wie MgSO₄·7H₂O (Russel & Shadoff, 1977), Mg(ClO₄)₂, die Molekularsiebe 3 und 5 Å (Raymer & Pellizzari, 1991), P₂O₅ oder der Nafion-Schlauchtrockner (Cochran & Henson, 1987; Nightingale, 1991) vor der Probennahme oder vor der Analyse eingesetzt. Die Verwendung von Trockenmitteln führt teilweise zu nichtreproduzierbaren Substanzverlusten und Memoryeffekten (Leuenberger, 1987; Rudolph et al., 1990). In jedem Einzelfall ist ihr Einsatz sehr kritisch zu überprüfen.

Adsorbentienauswahl, praktische Durchführung

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Erwägungen wurden folgende Adsorbentien auf ihre Eignung für die geplante Analytik getestet (Hauptauswahlgründe sind unterstrichen, nähere Angaben zu den Adsorbentien finden sich im Anhang 1):

1) Tenax TA, aufgrund der vielfach berichteten Tauglichkeit für das Sammeln von Umgebungsluftproben; Tenax GR, als neues Adsorbens mit der vom Hersteller versprochenen Verdopplung des Retentionsvolumens für die meisten niedermolekularen organischen Komponenten,

2) Carboxen 569 und Carbosieve SIII (Kohlenstoffmolekularsiebe), die hydrophob und sehr inert für die Adsorption besonders leichtflüchtiger Verbindungen aus Luft geeignet sein sollen (Herstellerangaben),

3) Thermotrap, als hydrophobes anorganisches Adsorbens von extremer Inertheit für die Spurenanalyse in Luft (Herstellerangaben),

4) Chromosorb 106, aufgrund der versprochenen Adsorptionseffizienz aus Luft (Herstellerangaben),

5) Alkyliertes poröses Glas als eigener Versuch, ein maßgeschneidertes Adsorbens für das Sammeln niedermolekularer unpolarer Verbindungen aus Luft herzustellen.

Als Kriterien für die Eignung der Adsorbentien für die Anreicherung von unpolaren organischen Halogenkohlenwasserstoffen mit Siedepunkten zwischen 20 und 220°C aus Luft und ihre anschließende Thermodesorption wurden Blindwerte, die Bildung von Artefakten, die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften und die Ansammlung von Wasser untersucht. Die Ergebnisse der Adsorbentientests, die unter den normalen Analysenbedingungen (siehe unten) durchgeführt wurden, sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5: Ergebnisse der Adsorbentientests.

Adsorbens (T-max)	Blindwert (ECD)	Artefakte	Adsorption	Desorption	Wasser-ansammlung
Tenax TA (375°C) Tenax GR (390°C)	sehr gut	nicht beobachtet	gut	sehr gut	keine
Carboxen 569 (400°C) Carbosieve SIII (400°C)	sehr gut	nicht beobachtet	sehr gut	mangelhaft	stark
Thermotrap (500°C)	sehr gut	nicht beobachtet	keine	-	-
Chromosorb 106 (250°C)	befriedigend	stark	sehr gut	-	-
alkyl. por. Glas (?°C)	sehr schlecht	-	-	-	-

Aufgrund dieser Ergebnisse entfiel alkyliertes poröses Glas für die Anreicherung der Spurensubstanzen aus Luft, da es sehr schlechte Blindwerte aufwies. Das gereinigte Chromosorb 106 zeigte nach der Probennahme nichtreproduzierbare und stark kontaminierte Chromatogramme, Thermotrap adsorbierte die interessierenden Substanzen überhaupt nicht. Somit entfielen auch diese beiden Adsorbentien für die Analyse. Die pur eingesetzten Kohlenstoffmolekularsiebe Carboxen 569 und Carbosieve SIII desorbierten die Verbindungen mit Siedepunkten von mehr als 60°C bei den verwendeten Desorptionstemperaturen von 250°C nur sehr unzureichend. Weiterhin adsorbierten sie Wasser sehr stark, was zum schnellen Verstopfen der Kühlfallen während der Thermodesorption führte, so daß beide erwähnten Effekte die Kohlenstoffmolekularsiebe für den alleinigen Einsatz ungeeignet machen.

Tenax TA und Tenax GR wiesen gute Adsorbenteneigenschaften bei Umgebungstemperaturen von 0-30°C für die leichtflüchtigen Verbindungen mit Siedepunkten von mehr als 60°C (Probennahmevolumina bis 30 L) auf. Die beiden in der Luft ubiquitär in hohen Konzentrationen enthaltenen Verbindungen 1,1,1-Trichlorethan (Sdp.: 74°C) und Tetrachlormethan (Sdp: 77°C) waren jedoch in

allen Durchbruchröhrchen (bei Probennahmenvolumina > 0,3 L) zu finden. Der alleinige Einsatz dieser Adsorbentien ist für die quantitative Anreicherung dieser beiden Verbindungen und für Verbindungen mit Siedepunkten kleiner als 60°C nicht geeignet.

Als Trocknungsmittel wurden Magnesiumsulfat und Magnesiumperchlorat getestet. Hierbei wurden kleinere Verluste für die höhersiedenden Substanzen (Sdp.: > 150°C), die vermutlich an der Packung des Trockenmittels adsorbieren, beobachtet (Anhang 1, Tab. 4, Spalte 1).

Es ergaben sich somit folgende Möglichkeiten der Probennahme:

1) Tenax TA und Tenax GR (200-300 mg) für die quantitative Anreicherung der leichtflüchtigen organischen Verbindungen mit Siedepunkten > 60°C (ausgenommen Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlormethan) in Probenvolumina bis zu 30 L,

2) Tenax TA und Tenax GR (200 mg) in Kombination mit Carbosieve SIII oder Carboxen (200 mg) zur quantitativen Anreicherung aller leichtflüchtigen Hauptkomponenten (Sdp.: > 20°C) in Probennahmenvolumen bis zu 1 L (bei größeren Probennahmenvolumen stört die Wasseransammlung bei der Analyse),

3) Tenax TA und Tenax GR (200 mg) in Kombination mit Carbosieve SIII oder Carboxen (200 mg) und Vorschaltung eines Trockenrohres ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ oder MgSO_4), zur quantitativen Anreicherung aller leichtflüchtigen organischen Verbindungen mit Siedepunkten bis zu 150°C (Substanzen mit höheren Siedepunkten adsorbieren am Trockenmittel) aus Luftvolumen bis zu 30 L.

3.2.2 Vorbereitung der Probennahme

Grundlagen

Das Material der Adsorptionsrohre sollte so beschaffen sein, daß eine katalytische Zersetzung der zu analysierenden Verbindungen vermieden wird. Es werden meist Rohre aus Glas, desaktiviertem Glas, Nickel sowie GLT-Rohre (glasbelegte Metallrohre) (Schaeffer, 1989) verwendet. Das Verschließen der Röhrchen ist kritisch, da Dichtungsmaterialien wie zum Beispiel Teflon durch Permeationseffekte zu erhöhten Blindwerten führen können (Horacek, 1979).

Im Falle von Tenax muß eine Partikelgröße gewählt werden, die eine dichte Packung des Adsorbens möglich macht (Kirschmer, 1986). Zur Maximierung der Effektivität muß ferner darauf geachtet werden, daß die Dichtigkeit der Packung nicht zu einem großen Druckabfall zur Pumpe führt, damit ein Probennahmefluß von 5-600 mL aufrechterhalten wird, der die Adsorption der Spurengase gewährleistet (Weichhold, 1986). Die Packung der Kohlenstoffmolekularsiebe ist nicht so kritisch, da sie eine größere, homogenere Oberfläche besitzen und gleichzeitig den Gasfluß nicht so stark behindern.

Die im Handel erhältlichen Adsorbentien enthalten leichtflüchtige Verunreinigungen, die bei der Thermodesorption erhöhte Blindwerte ergeben. Es handelt sich zum Beispiel um Monomere der Packungsmaterialien wie 2,6-Diphenyl-p-chinon und ihre Abbauprodukte Benzaldehyd, Acetophenon und Phenol (Vick et al., 1977; Russel & Shadoff, 1977; Versino & Ott, 1984) sowie leichtflüchtige Verbindungen aus Umgebungsluft. Vor der Probennahme ist eine Reinigung daher erforderlich.

Praktische Durchführung

Glasrohre (ID: 4 mm) wurden mit Tenax TA und Tenax GR (200-300 mg) zwischen zwei Schichten silanisierter Glaswolle gefüllt. Die Adsorbentienpackung wurde durch Rütteln verdichtet. Bei der Verwendung von Carboxen und Carbosieve SIII wurden diese Adsorbentien als zweite Schicht hinter das Tenax gefüllt. Die Adsorbentien wurden mehrere Male wiederverwendet. Die Röhrchen wurden mit 3 mL Wasser, 5 mL Methanol und anschließend mit 5 mL Pentan gespült. Das anschließende Ausheizen erfolgte über mindestens 6 h oder über Nacht mit durch Filterpatronen nachgereinigtem Stickstoff (ca. 10 mL/min) bei einer Temperatur, die 50°C unter der Maximaltemperatur des Adsorbens lag. Nach dem Ausheizen wurden die Glasrohre abgeschmolzen. Das Abschmelzen erwies sich als beste Dichtungsmethode, da die Rohre monatelang ohne geänderte Blindwerte gelagert werden konnten. Das Abdichten der Adsorbensrohre mit Swagelokverschraubungen (Dichtungsmaterial: Vespel und Graphit) ergab höhere Blindwerte, was vermutlich durch starke Temperaturschwankungen zwischen Probennahme und Analyse verursacht wurde. Die Trocknungsmittelröhrchen (300-500 mg, ID: 4 mm) wurden bei 150°C im N₂-Gasstrom über Nacht gereinigt und ebenfalls abgeschmolzen.

3.2.3 Probennahme

Theoretische Grundlagen

Die leichtflüchtigen organischen Verbindungen aus einem für die Analytik ausreichenden Luftvolumen sollten über einen möglichst kurzen Zeitraum (zur Erfassung von meteorologischen Phänomenen) auf den Adsorbentien gesammelt werden. Die Probennahme sollte in entlegenen Gebieten, von Stromquellen unabhängig, durchführbar sein. Für die zuverlässige Anreicherung der Verbindungen müssen batteriebetriebene Pumpen eingesetzt werden, die einen reproduzierbaren Gasfluß durch die Adsorbentien gewährleisten, der wiederholt kontrolliert wird. Die Bestimmung der Luftvolumina kann entweder mit kalibrierten Rotametern (temperatur- und druckabhängig), mit kalibrierten, temperatur- und druckunabhängigen elektronischen Massendurchflußmessern oder mit den zum Kalibrieren verwendeten Seifenblasenströmungsmessern (Eichmethode, Primärstandard) direkt erfolgen. Wenn die Proben nicht sofort analysiert werden, müssen sie bis zur Analyse bei möglichst tiefen Temperaturen gelagert werden, um Reaktionen und Artefaktbildung zu vermeiden.

Praktische Durchführung

Mit batteriebetriebenen Konstantflußluftpumpen (Fa. SKC, Modell 224-PCXR7) wurden durch meist zwei hintereinandergeschaltete Adsorbens- und/oder Trocknungsmittel-Glasröhrchen zwischen 40 und 150 mL/min Luft bei Umgebungstemperatur (-10°C bis 27°C) gesaugt. Die Reihenschaltung der Röhrchen erfolgte mit einem Ultra-Torr-Verbinder (Fa. Cajon). Beim Einsatz von Adsorbensröhrchen mit den Adsorbentien Tenax und Kohlenstoffmolekularsieb wurde zuerst durch Tenax und anschließend als Backup für die sehr leichtflüchtigen Verbindungen durch Carboxen oder Carbosieve gesammelt. In etwa halber Höhe der Röhrchen wurden Teflonringe angebracht, um herablaufendes Regenwasser an der Bildung eines Tropfens am Röhrchenende zu hindern, der sonst in das Adsorbens hineingesaugt würde.

Die Durchflußmessung erfolgte mit 25 mL-Seifenblasenströmungsmessern oder einem Massendurchflußmesser (geeicht für Luft: 0-500 mL/min) zwischen den Adsorbensröhrchen und der Pumpe

und wurde mindestens zweimal am Beginn und am Ende der Probennahme durchgeführt. Bei manchen Pumpen konnte die Durchflußmessung auch am Pumpenausgang erfolgen, was durch Vergleichen der Adsorbensrohreingangs- und Pumpenausgangsflüsse untersucht und wiederholt bestätigt wurde. Die Messung mit dem Seifenblasenströmungsmesser erwies sich als zuverlässig und wurde als Primärmethode zur Durchflußbestimmung vorwiegend eingesetzt. Der Fehler der auf diese Weise bestimmten Durchflüsse betrug im Mittel 2 %.

Für Parallelluftprobennahmen wurde zunächst ein Vierfachluftprobenhalter mit einstellbaren Durchflüssen (Adjustable Flow Holder, Type Quad, Fa. SKC) getestet. Dieser erwies sich als nicht geeignet, da die Einzeldurchflüsse der Röhrchen während der Probennahme stark schwankten. Es wurde daher pro Pumpe nur noch eine Adsorbensröhrchenreihe verwendet. Parallelluftproben wurden mit mehreren Pumpen genommen.

Die auf diese Weise gewonnenen Luftproben wurden entweder sofort analysiert, häufig jedoch abgeschmolzen und bis zur Analyse in der Kühltruhe (-26°C) bis zu drei Wochen oder in Trockeneis (-76°C) bis zu drei Monaten gelagert.

3.2.4 Thermodesorption

Grundlagen für die Geräteauswahl

Die auf den Adsorbensröhrchen gesammelten organischen Verbindungen müssen durch eine schonende thermische Desorption mit Inertgas von den Adsorbentien heruntergelöst und in den Gaschromatographen überführt werden, wo sie am Eingang der Kapillarsäule auf wenige mm fokussiert werden. Es sind eine Reihe von thermischen Desorptionsgeräten unterschiedlicher Ausführungen und Möglichkeiten auf dem Markt (Schaeffer, 1989), die auch für die Untersuchung von Luftproben eingesetzt wurden, darunter Geräte der Firmen Perkin-Elmer (Heavner et al., 1992), Chrompack (Lindskog et al., 1988; Müller & Oehme, 1990), AMA (Leuenberger et al., 1987), Tekmar (Atlas, persönliche Mitteilung) und Supelco sowie eine Reihe selbstentwickelter Geräte verschiedenster Gestalt (Kirschmer, 1983; Baumann & Heumann, 1987; Jonnson & Berg, 1980). Das Prinzip der meisten Geräte ist, die adsorbierten Substanzen mit Desorptionsgas (im allgemeinen Helium) bei einem Gasfluß von 10 bis 20 mL/min mehrere Minuten lang unter Aufheizen vom Adsorbens herunterzulösen und in einer Kühlfalle (Kühlung durch flüssigen Stickstoff, Trockeneis oder Peltier-Elemente) zu sammeln. Durch ein blitzartiges Aufheizen der Kühlfalle werden die Substanzen in die Kapillarsäule injiziert, wo die gaschromatographische Trennung mit 2-3 mL Gasfluß/min (30 cm/s) erfolgt. Die Kondensation am Kopf der Kapillarsäulen ist für ein gutes Trennergebnis erforderlich (Pankow, 1983). Die Ausgestaltung der Kühlfalle ist ein wichtiges Kriterium für die quantitative Retention der vom Adsorbens desorbierten Verbindungen, damit auch sehr leichtflüchtige Verbindungen quantitativ zurückgehalten und keine Aerosole gebildet werden, die zu einem Substanzenverlust führen könnten (Kaiser, 1973). Als geeignet erwiesen sich meist stark gekühlte (< -120°C), mit porösen Glasperlen gefüllte Glasrohre (Rudolph et al., 1990) oder offene belegte und unbelegte Glaskapillaren, entlang derer ein Temperaturgradient herrscht (Hagman & Jacobson, 1988). In diesen Kühlfällen werden die gewünschten Verbindungen, nicht aber Sauerstoff und Stickstoff kondensiert. Alle Transferleitungen des thermischen Desorptionsgerätes sollten aus inertem Material (desaktiviertes Glas oder Nickel) bestehen, um die katalytische Zersetzung der halogenierten Verbindungen in der Hitze zu verhindern. Eine Substanz sollte nur der für sie notwendigen Desorptionstemperatur ausgesetzt werden, um ihre thermische Belastung zu minimieren, was durch die Desorption entgegen der Sammelrichtung der Probe gewährleistet wird (Kirschmer, 1983).

Thermodesorption, praktische Durchführung

Die Thermodesorption der Adsorbensröhrchen wurde mit dem Automatic-Online-Desorber, Modell 5010 GT der Firma Tekmar, durchgeführt. Das Gerät zeichnet sich durch eine sehr gute und flexible Ausstattung aus:

- alle Verbindungsleitungen, die mit den thermisch desorbierten Substanzen in Berührung kommen, sind getrennt heizbar und aus inertem Material, meist deaktiviertem Glas,
- die Probenaufgabe kann Online (innerhalb des Gerätes mit Adsorbensmaterial) und durch Überführung von Adsorbensrohren erfolgen,
- es besitzt zwei Kühlfallen, die mit flüssigem Stickstoff auf unterschiedliche Temperaturen gekühlt werden können,
- für die Desorption und die Gaschromatographie können unterschiedliche Gase benutzt werden,
- das Gerät ist über Anpassung an das gaschromatographische System automatisierbar.

Das Gerät wurde zur Optimierung der Probenaufgabe mehrmals umgebaut. Die Hauptveränderung bestand in der Konstruktion eines neuen Desorptionsofens. Mit dem ursprünglich vorhandenen Ofen wurden Blindwerte erhalten, die vermutlich von der Desorption von Substanzen auf den Außenwänden der Adsorbensrohre herrührten. Durch den Umbau konnte der Kontakt des Desorptionsgases mit den Rohr-Außenwänden vermieden werden. Mehrere Kühlfallen wurden getestet. Ein mit porösen Glasperlen gefülltes 1/8" GLT-Rohr und ein 1/16" silanisiertes GLT-Rohr erwiesen sich für die 1. Kühlfalle als geeignet. Durch Vorversuche wurden Geräteeinstellungen und Programmschritte des Tekmar 5010 GT unter folgenden Aspekten optimiert:

- Entfernung von Wasser und Sauerstoff vor der thermischen Desorption unter Minimierung von Substanzverlust,
- quantitative Desorption der leichtflüchtigen Verbindungen (maximaler Siedepunkt 220°C) von den verwendeten Adsorbentien,
- Vermeidung von Kontamination,
- Vermeidung von Substanzverlusten durch Adsorption,
- Vermeidung von Substanzverlusten durch mangelhafte Eigenschaften der Kühlfallen (z.B.: Aerosolbildung, Verstopfung).

Betriebsbedingungen des Gerätes

Desorptionsgas	Helium, 20 mL/min (5.0, ECD-Qualität, nachgereinigt)
Kühlmittel	flüssiger Stickstoff (pro Lauf: ca. 1,5 L, Versorgung: 1 bar aus 100 L, bzw. 200 L Tank)
Transferleitung	210°C
8-Wege-Ventil	230°C
Injektor	210°C

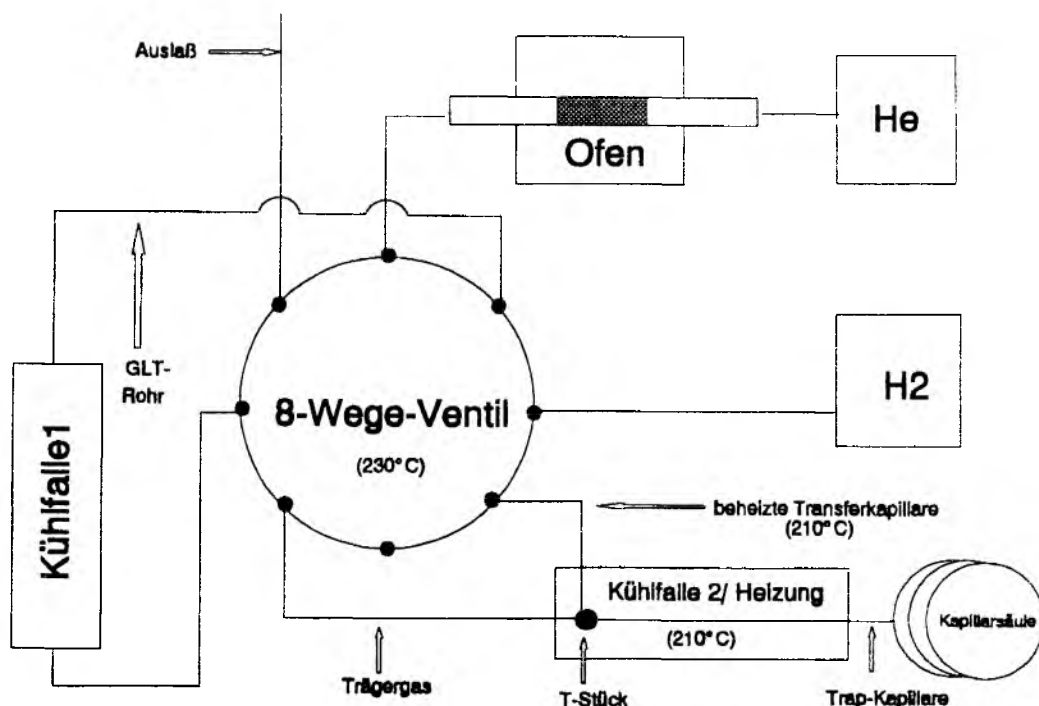


Abb. 9: Betriebsbedingungen des optimierten Automatic-Online-Desorbers (Modell 5010 GT, Fa. Tekmar).

Das Adsorbensröhrchen wurde nach Erwärmung auf Zimmertemperatur (Vermeidung von Wasserkondensation) über zwei Ultra-Torr-Fittinge entgegen der Sammelrichtung der Probe in den Desorptionsofen eingebaut. Die Thermodesorption mit anschließender Fokussierung und Injektion in der Trennkapillarsäule erfolgt nach folgendem Ablauf (Programmschritte):

1. Purgen	1.0 min	Entfernung Wasser, O ₂
Kühlfalle 1	-120°C	
2. Purgen	0.1 min	
Ofen	230°C	
Desorptionszeit	8.0 min	
Kühlfalle 2	-150°C	
Kühlfalle 1	230°C	
Transferzeit	3.0 min	Transfer Kühlfalle 1 -> 2
Kühlfalle 2	200°C	
Injektionszeit	1.0 min	Injektion in Kapillarsäule
Kühlfalle 1/Ofen	250°C	Ausheizen
Ausheizdauer	10.0 min	

Während der zweijährigen Meßphase wurden die beheizten Transferleitungen mehrfach gewechselt, da Adsorptionerscheinungen auftraten. Als Dichtungsmaterialien wurden nur Graphit und Vespel eingesetzt. Die Kapillare der Kühlfalle 2 wurde ebenfalls oft gewechselt. Die besten Eigenschaften besaß eine unbelegte, desaktivierte Widebore Fused-Silika-Kapillare (ID: 0,53 mm), da sie durch anwesende Wasserspuren nicht verstopfte. Sie wurde über einen Preßfit-Verbinder (Fa. Amchro) vor die Trennkapillaren eingebaut.

3.2.5.1**Gaschromatographie**

Die Gaschromatographie ist ein Trennverfahren, bei welchem die Komponenten eines Gemisches ihr Gleichgewicht zwischen einer mobilen Gasphase und einer festen oder flüssigen stationären Phase ständig neu einstellen. Man spricht von Verteilungs-Gaschromatographie (GLC: Gas-Liquid-Chromatography) und Adsorptions-Gaschromatographie (GSC: Gas-Solid-Chromatography). Die stationäre Phase befindet sich in der Gaschromatographie mit sog. gepackten Säulen auf Partikeln in dichter Packung in einer Glas- oder Metallsäule. In der Kapillargaschromatographie befindet sie sich als dünner Film auf den Wänden von Kapillaren, die eine Länge von 10-100 m besitzen. Als Material für die Kapillaren wird hauptsächlich synthetischer Quarz (Fused Silica) verwendet, da er sich durch eine genau definierte Zusammensetzung, hohe Reinheit und große mechanische Stabilität auszeichnet. Kapillarsäulen zeichnen sich gegenüber gepackten Säulen durch bessere Trennungen, höhere Empfindlichkeiten und kürzere Analysenzeiten aus. Die gaschromatographische Trennung mit Kapillarsäulen wird als HRGC bezeichnet (High Resolution Gas Chromatography). In Gaschromatographen wird die gezielte Temperierung und der kontrollierte Gasfluß durch die Trennsäulen gewährleistet. Die Substanzen, die am Ende der Säule nach einer gewissen Durchlaufzeit (Retentionszeit) eluieren, werden durch Detektoren angezeigt. Die im Detektor erzeugten elektrischen Signale werden von Integratoren aufgezeichnet und ausgewertet. Als Ergebnis erhält man ein Chromatogramm, bei dem die ausgewerteten Detektorsignale gegen die Laufzeit aufgetragen sind.

3.2.5.2**Grundlagen zur Auswahl der Trennsäulen**

Die in den USA existierenden Standardmethoden für den Nachweis leichtflüchtiger halogenierter Verbindungen in Trinkwasser (EPA-Methode 601 (1985): 29 Verbindungen) und in Arbeitsplatzluft (NIOSH-Methode 1003 (1984): 14 Verbindungen) empfehlen gepackte unpolare Säulen für die gaschromatographische Analyse. Die Säulen liefern jedoch mangelhafte Trennungen.

Für die Analyse eines komplexen Gemisches leichtflüchtiger, organischer halogenierter Verbindungen ist die Gaschromatographie bei niedrigen Temperaturen mit dick belegten und/oder langen Kapillarsäulen am besten geeignet (Schulte, 1983; Günther & Schlegelmilch, 1986). Für die GSC leichtflüchtiger Verbindungen sind PLOT (Porous Layer Open Tubular)-Fused-Silica Kapillarsäulen, die eine homogene Schicht von Partikeln eines Adsorbens enthalten, im Handel. Diese Säulen sind nur für die Analyse extrem niedrigsiedender Komponenten geeignet, zeigen teilweise katalytische Aktivitäten gegenüber halogenierten Verbindungen und eine große Empfindlichkeit gegenüber Wasserspuren (Schaeffer, 1990). Für die GLC sind Fused-Silica Kapillarsäulen mit inneren Durchmessern von 0,15-0,75 mm, die flüssige stationäre Phasen unterschiedlicher Polaritäten in chemisch gebundener Form mit Filmdicken zwischen 0,05 und 10 µm enthalten, als WCOT (Wall Coated Open Tubular)-Säulen erhältlich. Diese Phasen werden seit einigen Jahren zur Trennung von leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen eingesetzt (Class & Ballschmiter, 1988; Moore & Tokarczyk, 1992).

Die Leistungsfähigkeit einer Kapillarsäule wird nach Freemann (1981) im wesentlichen durch die sechs Parameter:

- Länge der Säule,
- Innerer Durchmesser der Säule,
- Schichtdicke der stationären Phase,
- Art des Trägergases (mobile Phase),
- Fluß des Trägergases,
- Temperatur der Säule

bestimmt. Ein Maß für die Trennleistung einer Kapillarsäule ist der HETP-Wert ("height equivalent to a theoretical plate"). Dickbelegte kurze Säulen können den gleichen HETP-Wert haben und sollen damit die gleiche Trennstärke aufweisen wie dünnbelegte lange Säulen (Freemman, 1981). Dick belegte Kapillarsäulen bieten den Vorteil, daß für die Analyse der leichtflüchtigen Verbindungen keine speziellen Kühleinrichtungen erforderlich sind. Die Gaschromatographie kann bei Zimmertemperatur gestartet werden.

Die Trennung von ECD-aktiven Verbindungen in Luftproben wurde mit dick (1-2 μm) belegten unpolaren Säulen bei Innen- (Mc Clenny et al., 1984; Chan et al., 1990; Hodgson et al., 1986) und Außenluft (Atlas & Schauffler, 1991; Rudolph et al., 1986; Noy et al., 1987; Bächmann & Polzer, 1989; Javanty, 1989) sowie mit sehr dick (5-8 μm) belegten unpolaren Kapillarsäulen (Frank & Frank, 1988; Müller, 1990) durchgeführt. Auch die VDI-Richtlinie 3482 (1988) empfiehlt zur Immissionsmessung organischer Verbindungen unpolare Kapillarsäulen, die als flüssige stationäre Phase Methylsilikone und Methyl-Phenyl-Silikone in chemisch gebundener Form enthalten, für die gaschromatographische Trennung. Polare Kapillarsäulen wurden selten für die Trennung komplexer, leichtflüchtiger Substanzgemische eingesetzt (Biancchi et al., 1989, 1991), zeigten jedoch teilweise bessere Trennergebnisse für bestimmte Probleme (Grob et al., 1990).

Eine Reihe von Veröffentlichungen beschäftigt sich mit den Trenneigenschaften unpolarer, polarer und gemischtphasiger Säulen für halogenierte, kurzkettige Alkane und Alkene (Castello et al., 1982, 1986, 1988; Gerbino & Castello, 1991; Lopez-Avila et al., 1987, 1988; Mehran, 1984). Die besten Trennergebnisse (maximal 33 Substanzen) wurden bei diesen Versuchen mit gemischt-polaren stationären Phasen erhalten (Castello, 1986, 1988; Mehran, 1984). Daß mit einer solchen Phase, die sowohl nach Siedepunkten der Substanzen durch ihren unpolaren Anteil als auch nach den Polaritäten der Substanzen durch ihren polaren Anteil trennt, befriedigende Trennungen erzielt werden können, zeigten schon Maier & Karpathy (1962). Rohrschneider (1959) entdeckte, daß die Kopplung zweier Trennsäulen unterschiedlicher Polarität zum gleichen Ergebnis führt wie der Einsatz einer Säule mit einer gemischten Phase (Gassmann, persönliche Mitteilung). Kapillarsäulen mit den stationären Phasen OV 1 (100% Methylpolysiloxan, unpolar) und OV 1701 (14% Cyanopropylphenylmethylpolysiloxan, polar) sind gekoppelt zur Analyse von leichtflüchtigen, halogenierten Verbindungen in marinen Luft- und Wasserproben schon eingesetzt worden (Class et al., 1986; Abrahamson & Klick, 1990).

Die Entwicklung von Kapillarsäulen für die Trennung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen wurde vorrangig durch die gesetzliche Notwendigkeit, Trinkwasserkontaminanten zu analysieren, vorangetrieben. Eine neue Generation von Kapillarsäulen für diesen Zweck sind die dick belegten sog. Widebore-Kapillarsäulen (ID: > 0,53 mm). Sie sind in maßgeschneiderter Form für die Trennung von 60 Schadstoffen in Trinkwasser (darunter 45 halogenierte Kohlenwasserstoffe) erhältlich (Fa. Restek: Rt₊-502.2, Fa. Supelco: VOCOL). Ihr Vorteil liegt in der großen Probenkapazität und kürzeren Retentionszeiten gegenüber gepackten Säulen. Da sie nicht so schnell verstopfen,

eignen sie sich für eine direkte kryogene Anreicherung der Verbindungen besonders gut (Ballschmiter, 1986). Ihre Trennleistung wird auch durch anwesendes Wasser nicht beeinflusst (Pankow et al., 1988). Es können jedoch auch hier nicht alle Substanzen getrennt werden (Lopez-Avila, 1987).

Standards und Proben sollten zur Absicherung der qualitativen Ergebnisse auf unterschiedlichen Säulen qualifiziert werden.

3.2.5.3 Trägergase

Als mobile Phasen, sog. Trägergase, werden Stickstoff, Helium und Wasserstoff in der Gaschromatographie verwendet. Wasserstoff besitzt die besten Trenneigenschaften und die geringste Viskosität bei höheren Temperaturen, was ihn für die Kapillargaschromatographie besonders auszeichnet. Die Trenneigenschaften einer Säule können durch Variation des Trägergasflusses optimiert werden. Ebenso ist die Auswahl des geeigneten Temperaturprogramms der Säule entscheidend für ihre Trenneigenschaften. Gute Übersichten über die Theorie und praktische Anwendung der Optimierungsverfahren finden sich z.B. bei Freemann (1981), Sandra (1989) und Grob (1990).

3.2.5.4 Tandem-Detektoraufbau

Für den Nachweis halogenierter Kohlenwasserstoffe steht mit dem ECD ein sehr empfindlicher, selektiver Detektor zur Verfügung. Für den Nachweis nichthalogener Kohlenwasserstoffe eignet sich der FID sehr gut. Da es sich bei dem ECD um einen zerstörungsfrei arbeitenden Detektor handelt, kann der Detektorausstrom direkt durch den FID als zweiten Detektor geführt werden. Diese Reihenschaltung ist der Parallelschaltung vorzuziehen, da die gesamte Probe durch die Detektoren angezeigt wird, wodurch niedrige Nachweisgrenzen der Substanzen erhalten werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch das ECD-Spülgas Stickstoff die Empfindlichkeit des FID gesteigert wird. Die Kopplung der ECD- und FID-Detektoren der Fa. Carlo Erba ist durch ein einfaches Übergangsstück sehr leicht möglich.

ECD

In der Meßzelle des Elektronen-Einfang-Detektors, der in den 60er Jahren von Lovelock (1961, 1963, 1971) entwickelt wurde, ionisiert ein weicher β -Strahler (meist Ni^{63}) Gasmoleküle eines sog. Spülgases. Es entstehen positive Ionen des Gases und sekundäre Elektronen. In dem angelegten elektrischen Feld erzeugen die Elektronen einen konstanten Grundstrom von einigen Nanoampere. Dieser Stromfluß sinkt, wenn eine elektroneneinfangende Verbindung in den Detektor gelangt. Die Einfangwahrscheinlichkeit für Elektronen hängt von der Elektronenaffinität des Moleküls ab, die durch die freiwerdende Energie bei der Bildung eines negativ geladenen Ions oder bei seiner Dissoziation bestimmt wird. Der Response des ECD steigt mit zunehmender Elektronenaffinität des Moleküls. Abgeschlossen wird die Detektion mit der Neutralisation des negativen Ions durch die positiven Trägergasionen. Die Elektronenaffinität für organische Substanzen wird vorrangig von der Art und der Anzahl der im Molekül enthaltenen funktionellen Gruppen bestimmt. Dieses führt zu einer hohen Empfindlichkeit für mehrfachhalogenierte Moleküle und Verbindungen, die Ester-, Hydroxyl- und andere sauerstofftragende Gruppen enthalten, und zu einem schwachen Signal bei Kohlenwasserstoffen. Die relativen Empfindlichkeiten liegen zwischen 1 (Ethan) und 10^7 (10^6 für Tetra-chlormethan). Die Nachweisgrenzen für empfindliche Substanzen liegen bei wenigen Picogramm.

Angelegte Spannung und Impulsdauer, eingestellter Grundstrom, Art des Spülgases, Gasfluß und Temperatur der Meßzelle besitzen kritischen Einfluß auf die Detektion (s. Kap. 3.3.1), insbesondere bei der Anwesenheit von Wasserspuren (Grob, 1984).

FID

Im Flammen-Ionisations-Detektor brennt eine Wasserstoffflamme unter Zufuhr von Druckluft. Hierbei werden wenige Ionen gebildet, die einen Stromfluß erzeugen. Wenn eine Substanz, die sich leicht verbrennen läßt, in die Detektorzelle gelangt, steigt die Anzahl der Ionen, und es kommt zu einem großen zusätzlichen, meßbaren Stromfluß. Bei diesem massenabhängigen Detektor werden leicht brennbare Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe sehr gut angezeigt, wohingegen Halogenkohlenwasserstoffe eine sehr viel niedrigere Detektorresponse zeigen. Die relativen Empfindlichkeiten der Substanzen unterscheiden sich viel weniger als beim ECD. Die Nachweisgrenzen liegen im allgemeinen oberhalb 1 Nanogramm.

3.2.5.5 Praktische Durchführung der gaschromatographischen Analyse

Als Gaschromatograph stand ein "HRGC-Mega Series 5160" der Fa. Carlo Erba zur Verfügung. Da das Gerät keine Kühlmöglichkeit für die Trennsäulen bietet, konnten Temperaturprogramme erst oberhalb 30°C begonnen werden, weshalb nur lange und dickbelegte Kapillartrennsäulen für die Trennung geeignet waren. Als Temperatureinstellungen des Gaschromatographen wurden 210°C für den Injektorblock und 250°C für die Detektorbasis gewählt.

Drei Kapillarsäulen wurden für die Analyse der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe in Luftproben getestet. Als Test für ihre Trennleistung wurden die Retentionszeiten von ca. 100 chlorierten, bromierten, jodierten und gemischthalogenierten Verbindungen (s. Anhang 1: Qualitative Standardsubstanzen) aufgenommen. Die Standardlösungen (Konzentrationsbereich: 100 pg - 2 ng/µL) wurden in ein leeres Glasrohr injiziert, das durch ein Septum verschlossen im Thermodesorptions-ofen eingebaut war.

Zunächst wurde eine dickbelegte unpolare Trennkapillare unter den nachfolgenden Bedingungen für die Luftanalysen eingesetzt:

Säulenkombination 1

Trennsäule:	Fused Silica WCOT Kapillarsäule, CP-Sil 5 CB (25 m 0,32 mm, df = 5,28 µm)
Trägergas:	Wasserstoff: Fluß 2 mL/min bei 40°C Ofentemperatur; Qualität 5.0, nachgereinigt mit Gascleanfilter Oxygen (Fa. Chrompack) und GFMSX (Fa. SGE)
Temperaturprog.:	Temp. 1: 30°C (Haltedauer: 10 min), Heizrate 1: 3°C/min, Temp. 2: 120°C (0 min), Heizrate 2: 6°C/min, Temp. 3: 210°C
Detektoren:	Tandem-Aufbau aus ECD und FID: ECD (Modell: HT40, Control-Modul: ECD 400, Fa. Carlo Erba): Constant Current Mode; Make-Up Gas: 30 mL/min Stickstoff 5.0; Impulsdauer: 1 µs; Spannung: 30 V; Strom: 1,00-1,80 nA (je nach Reinheit des Systems) FID (Modell: 180, Kontrolleinheit 180, Carlo Erba) Gasversorgung: Wasserstoff (50 kPa) und Preßluft (50kPa); Temperatur des FID wird über das Control-Modul des ECD gesteuert

Die Auswertung und Aufzeichnung der Chromatogramme erfolgte mit Integratoren der Firma Hewlett Packard (HP 3396 A). Für die Auswertung der Chromatogramme wurden im allgemeinen die kritischen Größen Peakbreite (Peakwidth) 0,04 und das Peak-Rausch-Verhältnis (Threshold) 7 eingestellt.

Die Trennleistung der Säule für den qualitativen Standard (Abb. 10 und 11) ist unbefriedigend. Von den injizierten 98 halogenierten Standardverbindungen liegen unter den angewendeten Analysebedingungen 27 Doppel-, Drei- und Vierfachpeaks vor. Nur 30 Verbindungen werden in Einzelpeaks aufgelöst. Auch bei den Luftproben ist die Trennleistung nicht ausreichend.

Rz	Nummer	ECD-aktive Substanzen
2,208	1	2-Brom-1,1,1-trifluorethan
2,942	2, 3	Dibromdifluormethan, Trichlorfluormethan
3,684	5, 4, 6	2-Chlorpropan, Jodmethan, Bromethan
4,064	7, 8, 9, 10	Dichlormethan, 1,1-Dichlorethen, 3-Chlor-1-propen, 1,1,1-Trichlorfluorethan
4,340	11, 12	1,2-Dibromtetrafluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan
4,660	13	1-Chlorpropan
5,166	14, 15, 16	DL-2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, trans-1,2-Dichlorethen, 2-Brom-1-propen
5,918	17	1,1-Dichlorethan
8,127	19, 21, 22, 23	Bromchlormethan, Jodethan, 3-Brom-1-propen, cis-1,2-Dichlorethen
8,406	24, 25	2,2-Dichlorpropan, Trichlormethan
9,182	26, 27, 28	2-Brom-2-methylpropan, 1-Brompropan, 1-Chlor-2-methyl-1-propen
10,600	29	1,2-Dichlorethan
11,137	30, 31	1,1,1-Trichlorethan, 1-Chlorbutan
11,991	32	1,1-Dichlor-1-propen
12,664	33	1-Chlor-2-buten
12,916	34, 35	Tetrachlormethan, 2-Jodpropan
13,415	36	Chlordibromfluormethan
14,926	37, 38	Dibrommethan, 1-Brom-2-methylpropan
15,675	39, 40, 41, 42	1,2-Dichlorpropan, Trichlorethen, Bromdichlormethan, 1,2-Dibrom-1,1-difluorethan,
16,691	43, 44, 45	2-Jod-2-methylpropan, 1-Jodpropan, Chlorjodmethan
16,700	46	1-Brom-2-chlorethan
18,100	47	1-Brombutan
19,024	48, 49	trans-1,2-Dibromethen, cis-1,3-Dichlorpropen
19,681	50, 51	2-Brom-2-methylbutan, 1-Brom-2-buten
20,380	52, 53	trans-1,3-Dichlorpropen, 1-Chlorpentan
20,861	54, 55	Bromtrichlormethan, 1,1,2-Trichlorethan
21,564	56, 57, 58	Fluortribrommethan, cis-1,2-Dibromethen, 2-Brom-1-chlorpropan
21,860	59	1,3-Dichlorpropan
22,340	60	2-Jodbutan
22,710	61	1-Jod-2-methylpropan
23,057	62	Dibromchlormethan
23,858	63, 64	1-Brom-3-methylpropan, 1,2-Dibromethan
25,475	65, 66	Tetrachlorethen, 1-Jodbutan
26,450	67	1,1-Dibrompropen
26,825	68	1-Brompentan
27,896	70	1,1,1,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzen
28,310	71	1-Brom-3-chlorpropan
29,260	72	2,3-Dibrompropen
30,101	73	Tribrommethan
31,226	74, 75, 76	cis-1,4-Dichlor-2-buten, 3-Brom-1-propanol, 1,4-Dichlorbutan
31,832	77	1,1,2,2-Tetrachlorethan
32,130	78, 79, 80	Dijodmethan, 1,3-Dibrom-1-propen, 1,2,3-Trichlorpropan
32,754	81	trans-1,4-Dichlor-2-buten
33,617	82, 83	1-Jodpentan, 2,3-Dibrombutan (meso)
34,200	84	Brombenzen
34,423	85, 86	1-Bromhexan, 1,3-Dibrompropan
34,718	87	DL-2,3-Dibrombutan
35,448	88	1-Chlor-3-jodpropan
37,404	89	1-Brom-4-chlorbutan
39,230	90	1,3-Dichlorbenzen
39,400	91	1,4-Dichlorbenzen
40,720	92	1,2-Dichlorbenzen
43,400	93	1,2-Dibrom-3-chlorpropan
44,081	94	1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan (meso)
44,235	95	DL-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan
45,374	96	1-Brom-5-chlorpentan
48,026	97	1,3-Dijodpropan
49,316	98, 99	1,1,2,2-Tetrabromethan, 1,2,3-Tribrompropan

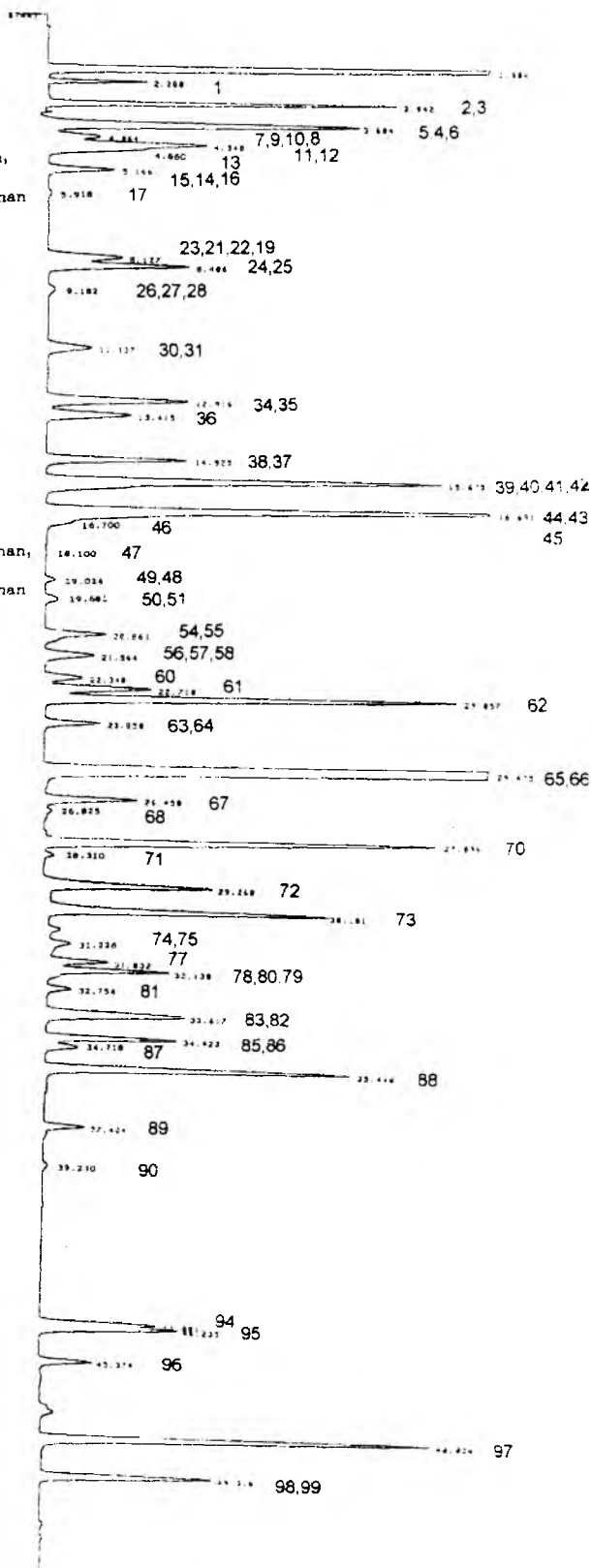


Abb. 10: ECD-Chromatogramm einer Standardlösung (98 Verbindungen), Trennbedingungen: Säulenkombination 1.

Rz Nummer ECD-aktive Substanzen

2,053	1	2-Brom-1,1,1-trifluorethan
2,976	2, 3	Dibromdifluormethan, Trichlorfluormethan
3,685	5, 4, 6	2-Chlorpropan, Jodmethan, Bromethan
4,228	7, 8, 9, 10	Dichlormethan, 1,1-Dichlorethen, 3-Chlor-1-propen, 1,1,1-Trichlorfluorethan
4,655	11, 12	1,2-Dibromtetrafluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan
6,175	14, 16, 18	DL-2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, trans-1,2-Dichlorethen, 2-Brom-1-propen
8,682	19, 21, 22, 23	Bromchlormethan, Jodethan, 3-Brom-1-propen, cis-1,2-Dichlorethen
9,300	24, 25	2,2-Dichlorpropan, Trichlormethan
9,182	26, 27, 28	2-Brom-2-methylpropan, 1-Brompropan, 1-Chlor-2-methyl-1-propen
11,595	29	1,2-Dichlorethan
12,323	30, 31	1,1,1-Trichlorethan, 1-Chlorbutan
13,153	32	1,1-Dichlor-1-propen
14,230	34, 35	Tetrachlormethan, 2-Jodpropan
14,622	36	Chlordibromfluormethan
16,291	37, 38	Dibrommethan, 1-Brom-2-methylpropan
17,141	39, 40, 41, 42	1,2-Dichlorpropan, Trichlorethen, Bromdichlormethan, 1,2-Dibrom-1,1-difluorethan,
18,350	43, 44, 45, 46	2-Jod-2-methylpropan, 1-Jodpropan, Chlorjodmethan, 1-Brom-2-chlorethan
19,434	47	1-Brombutan
21,269	50, 51	2-Brom-2-methylbutan, 1-Brom-2-buten
22,200	54, 55	Bromtrichlormethan, 1,1,2-Trichlorethan
23,000	56, 57, 58	Fluortribrommethan, cis-1,2-Dibromethen, 2-Brom-1-chlorpropan
23,375	59	1,3-Dichlorpropan
24,155	61	1-Jod-2-methylpropan
24,586	62	Dibromchlormethan
25,350	63, 64	1-Brom-3-methylpropan, 1,2-Dibromethan
27,039	65, 66	Tetrachlorethen, 1-Jodbutan
28,391	68	1-Brompentan
29,195		unbekannte Substanz
29,430	70	1,1,1,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzen
30,606		unbekannte Substanz
30,871	72	2,3-Dibrompropan
31,684	73	Tribrommethan
31,936		unbekannte Substanz
33,390	77	1,1,2,2-Tetrachlorethan
34,776		unbekannte Substanz
35,267	82, 83	1-Jodpentan, 2,3-Dibrombutan (meso)
37,202	86	1-Chlor-3-jodpropan
38,047		unbekannte Substanz
40,879	90	1,3-Dichlorbenzen
41,250	91	1,4-Dichlorbenzen
42,637	92	1,2-Dichlorbenzen
44,480		unbekannte Substanz
47,242	96	1-Brom-5-chlorpentan
49,837	97	1,3-Dijodpropan

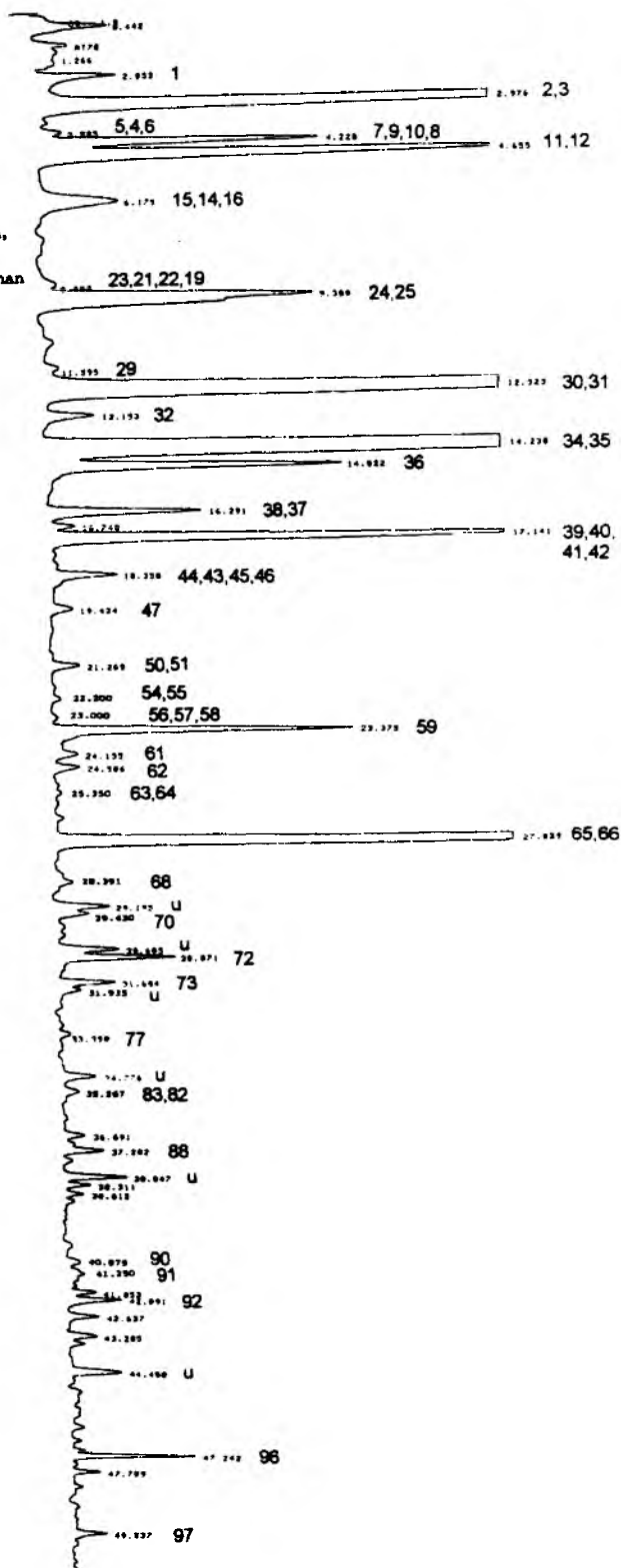


Abb. 11:

ECD-Chromatogramm einer Luftprobe, Trennbedingungen: Säulenkombination 1.

Zur Verbesserung der Trennleistung wurde eine lange Säulenkombination aus zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polaritäten eingesetzt:

Säulenkombination 2

Trennsäule:	Fused Silica WCOT Kapillarsäule CP-Sil 5 CB (50 m 0,32 mm, $df = 1,18 \mu m$), gekoppelt über Amchro-Pressfit-Verbinder mit Fused Silica WCOT Kapillarsäule CP-Sil 19 CB (50 m 0,32 mm, $df = 0,18 \mu m$)
Trärgas:	Wasserstoff: Fluß 2,7 mL/min bei 40°C Ofentemperatur, Qualität 5.0, nachgereinigt mit OMI 1-Indicating Purifier
Temperaturprog.:	Temp. 1: 30°C (Haltedauer: 10 min), Heizrate 1: 3°C/min Temp. 2: 120°C (0 min), Heizrate 2: 6°C/min Temp. 3: 230°C
Detektoren:	s.o.

Die Trennleistung dieser Säulenkombination für den qualitativen Standard und eine typische Luftprobe ist sehr gut (Abb. 12 und 13). Von den 103 ECD-aktiven Verbindungen des qualitativen Standards wurden 77 einzeln aufgelöst. Es liegen 12 Doppelpeaks und ein Vierfachpeak vor. In den Luftproben konnten weiterhin von diesen 103 Verbindungen 40 Peaks abgetrennt werden, die durch die in dem qualitativen Standard vorhandenen Verbindungen nicht zu identifizieren waren. Diese Säulenkombination wurde in der zweijährigen Meßphase fast ausschließlich für die Luftanalysen eingesetzt. Die FID-Chromatogramme dienen als Zusatzinformation (Abb. 14).

Be	Nummer	ECD-aktive Substanzen
6,300	1	2-Brom-1,1,1-trifluorethan
7,443	2,3	Dibromdifluorethan, Trichlorfluorethan
8,478	4,5	Jodmethan, 2-Chlorpropen
8,678	6	Bromethan
9,065	7	Dichlormethan
9,188	8	1,1,1-Trichlorfluorethan
9,259	9,10	1,1-Dichlorethen, 3-Chlor-1-propen
9,482	11,12	1,3-Dibromtetrafluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan
9,602	13	1-Chlorpropen
10,190	14	trans-1,2-Dichlorethen
10,368	15,16	DL-2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, 2-Brom-1-propen
11,340	17	1,1-Dichlorethan
11,647	18	2-Brompropen
12,775	19, 20,	cis-1,2-Dichlorethen, 1-Brom-1-propen, Jodethan,
	21, 22	3-Brom-1-propen
13,960	23	Bromchlormethan
14,030	24	2,2-Dichlorpropen
14,343	25	Trichlormethan
14,737	26	2-Brom-2-methylpropen
14,868	27, 28	1-Brompropen, 1-Chlor-2-methyl-1-propen
16,428	29	1,2-Dichlorethan
16,722	30	1,1,1-Trichlorethan
17,044	31	1-Chlorbutan
17,816	32	1,1-Dichlor-1-propen
18,010	33	1-Chlor-2-buten
18,344	34	Tetrachlormethan
18,535	35	2-Jodpropen
18,921	36	Chlorbromfluorethan
20,630	37	1-Brom-3-methylpropen
20,787	38	Dibromethan
21,345	39	1,2-Dichlorpropen
21,564	40	Trichlorethen
21,543	41	Bromdichlormethan
22,219	42	1,2-Dibrom-1,1-difluorethan
22,470	43, 44	1-Jodpropen, 2-Jod-2-methylpropen
22,569	45	Chlorjodmethan
22,909	46	1-Brom-2-chlorethan
22,675	47	1-Brombutan
24,440	48	cis-1,2-Dichlorpropen
24,637	49	trans-1,2-Dibromethan
25,225	50	2-Brom-2-methylbutan
25,245	51	1-Brom-3-buten
26,050	52	1-Chlorpentan
26,361	53	trans-1,2-Dichlorpropen
26,511	54	Bromtrichlormethan
26,775	55	1,1,2-Trichlorethan
27,065	56	Fluortribromethan
27,300	57	cis-1,2-Dibromethen
27,425	58	2-Brom-1-chlorpropen
27,765	59	1,3-Dichlorpropen
27,882	60	2-Jodbutan
28,574	61	1-Jod-2-methylpropen
28,882	62	Dibromchlormethan
29,225	63	1-Brom-3-methylpropen
29,432	64	1,2-Dibromethan
30,914	65	Tetrachlorethan
31,112	66	1-Jodbutan
32,013	67	1,1-Dibrompropen
32,390	68	1-Brompentan
33,342	69	Chlorbenzol
33,560	70	1,1,1,2-Tetrachlorethan
34,189	71	1-Brom-3-chlorpropen
35,025	72	2,3-Dibrompropen
35,480	73	unbekannte Substanzen
36,431	74	Tribrommethan
36,295	75	unbekannte Substanzen
37,186	76	cis-1,4-Dichlor-2-buten, 3-Brom-1-propanol
37,410	77	1,4-Dichlorbutan
37,429	78	1,1,2,2-Tetrachlorethan
37,535	79	Dichlorethan
38,282	80	1,2,3-Trichlorpropen, 1,3-Dibrom-1-propen
38,698	81	trans-1,4-Dichlor-2-buten
39,180	82	2,3-Dibrombutan (meso)
39,585	83	1-Jodpentan
39,600	84	Brombenzen
40,295	85	1-Bromhexan
40,304	86, 87	1,3-Dibrompropen, DL-2,3-Dibrombutan
41,300	88	1-Chlor-3-jodpropen
43,182	89	1-Brom-4-chlorbutan
44,840	90	1,2-Dichlorbenzen
45,120	91	1,4-Dichlorbenzen
46,510	92	1,3-Dichlorbenzen
46,420	93	1,2-Dibrom-3-chlorpropen
48,738	94	1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan (meso)
48,867	95	DL-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan
49,623	96	1-Brom-5-chlorpentan
51,471	97	1,3-Dijodpropen
52,316	98, 99	1,1,2,2-Tetrachlorbenzol
53,304	100	1,2,4-Trichlorbenzol
54,525	101	1,2,3-Trichlorbenzol
54,896	102	Hexachlorbutadien

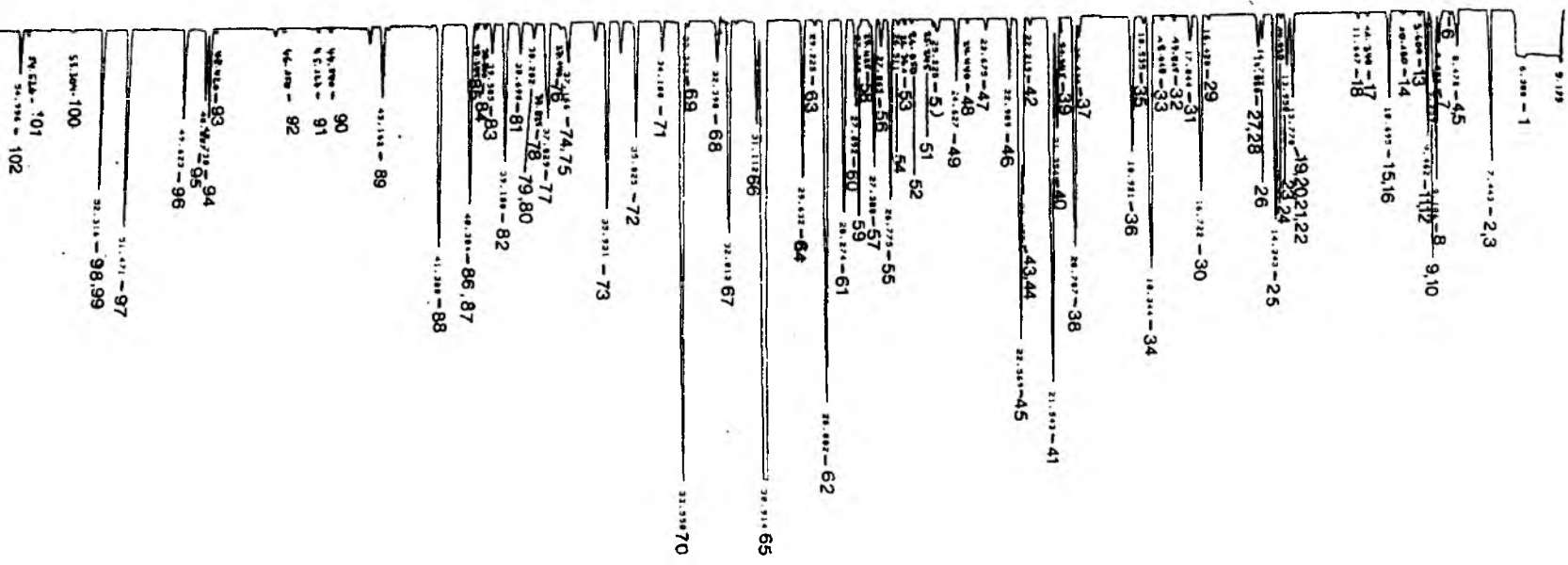


Abb. 12: ECD-Chromatogramm einer Standardlösung (103 Verbindungen), Trennbedingungen: Säulenkombination 2.

Rz	Nummer	ECD-aktive Substanzen
7,008	2,3	Dibromdifluormethan, Trichlorfluormethan
8,057	4,5	2-Chlorpropan, Jodmethan
8,144	6	Bromethan
8,590	7	Dichlormethan
8,742	8	1,1,1-Trichlortrifluorethan
8,794	9, 10	1,1-Dichlorethen, 3-Chlor-1-propen
9,008	11, 12	1,2-Dibromtetrafluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan
10,274	15,16 + U	DL-2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, 2-Brom-1-propen + unbekannte Substanz
11,741	U1	unbekannte Substanz
13,379	19, 20, 21, 22	cis-1,2-Dichlorethen, 1-Brom-1-propen, Jodethan, 3-Brom-1-propen
15,577	23	Bromchlormethan
13,979	25	Trichlormethan
14,420	26 + U	2-Brom-2-methylpropan + unbekannte Substanz
16,105	29	1,2-Dichlorethan
16,409	30	1,1,1-Trichlorethan
18,059	34	Tetrachlormethan
18,711	36	Chlordibromfluormethan
18,945	U2	unbekannte Substanz
19,275	U3	unbekannte Substanz
20,521	38	Dibrommethan
21,075	40	Trichlorethen
21,274	41	Bromdichlormethan
21,700	U6	unbekannte Substanz
21,950	42	1,2-Dibrom-1,1-difluorethan
22,210	43, 44	1-Jodpropan, 2-Jod-2-methylpropan
22,300	45	Chlorjodmethan
22,708	46 + U	1-Brom-2-chlorethan + unbekannte Substanz
23,597	U	unbekannte Substanz
26,548	54	Bromtrichlormethan
26,590	55	1,1,2-Trichlorethan
27,560	59 + U	1,3-Dichlorpropan + unbekannte Substanz
28,174	61	1-Jod-2-methylpropan
28,706	62	Dibromchlormethan
29,007	U11	unbekannte Substanz
29,107	63	1-Brom-3-methylpropan
29,450	64	1,2-Dibromethan
30,756	65	Tetrachlorethen
31,176	U12	unbekannte Substanz
33,293	U14	unbekannte Substanz
33,393	70	1,1,1,2-Tetrachlorethan
34,209	U16	unbekannte Substanz
34,709	U17	unbekannte Substanz
35,009	U18	unbekannte Substanz
35,424	U19	unbekannte Substanz
35,775	73	Tribrommethan
36,077	U20	unbekannte Substanz
36,493	U21	unbekannte Substanz
36,875	U22	unbekannte Substanz
37,367	U23	unbekannte Substanz
37,885	77, 78	1,1,2,2-Tetrachlorethan, Dijodmethan
38,153	79, 80	1,2,3-Trichlorpropan, 1,3-Dibrom-1-propen
38,940	82 + U	2,3-Dibrombutan (meso) + unbekannte Substanz
39,340	83 + U	1-Jodpentan + unbekannte Substanz
41,045	88	1-Chlor-3-jodpropan
41,297	U25	unbekannte Substanz
42,075	U26	unbekannte Substanz
42,192	U27	unbekannte Substanz
42,841	89	1-Brom-4-chlorbutan
43,502	U29	Verunreinigung
45,095	91	1,4-Dichlorbenzen
45,551	U33	unbekannte Substanz
46,315	U34	unbekannte Substanz
46,525	92 + U	1,2-Dichlorbenzen + unbekannte Substanz
48,910	95 + U	DL-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan + unbekannte Substanz
49,394	U37	unbekannte Substanz
52,209	98,99 + U	1,1,2,2-Tetrabromethan, 1,2,3-Tribrompropan
52,975	U38	unbekannte Substanz
53,127	100	1,2,4-Trichlorbenzol
54,068	U39	unbekannte Substanz
54,517	101	1,2,3-Trichlorbenzol
54,570	U40	unbekannte Substanz
54,906	102	Hexachlorbutadien
55,091	U41	unbekannte Substanz

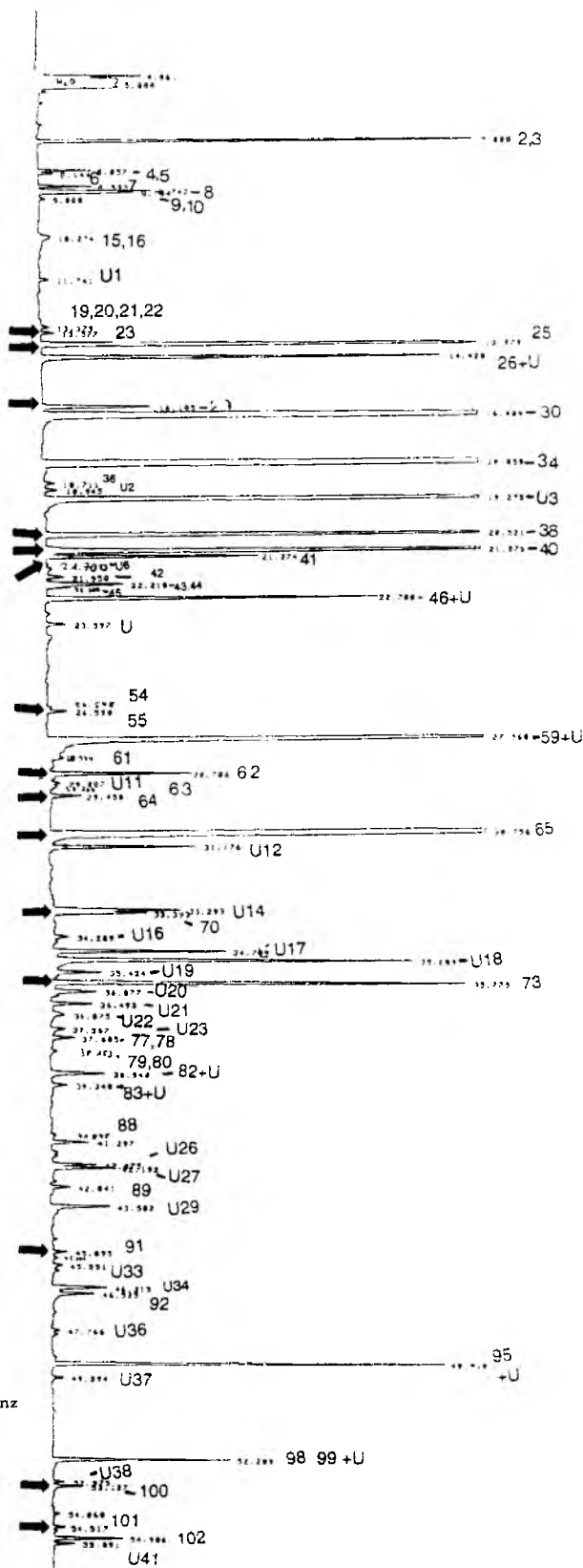
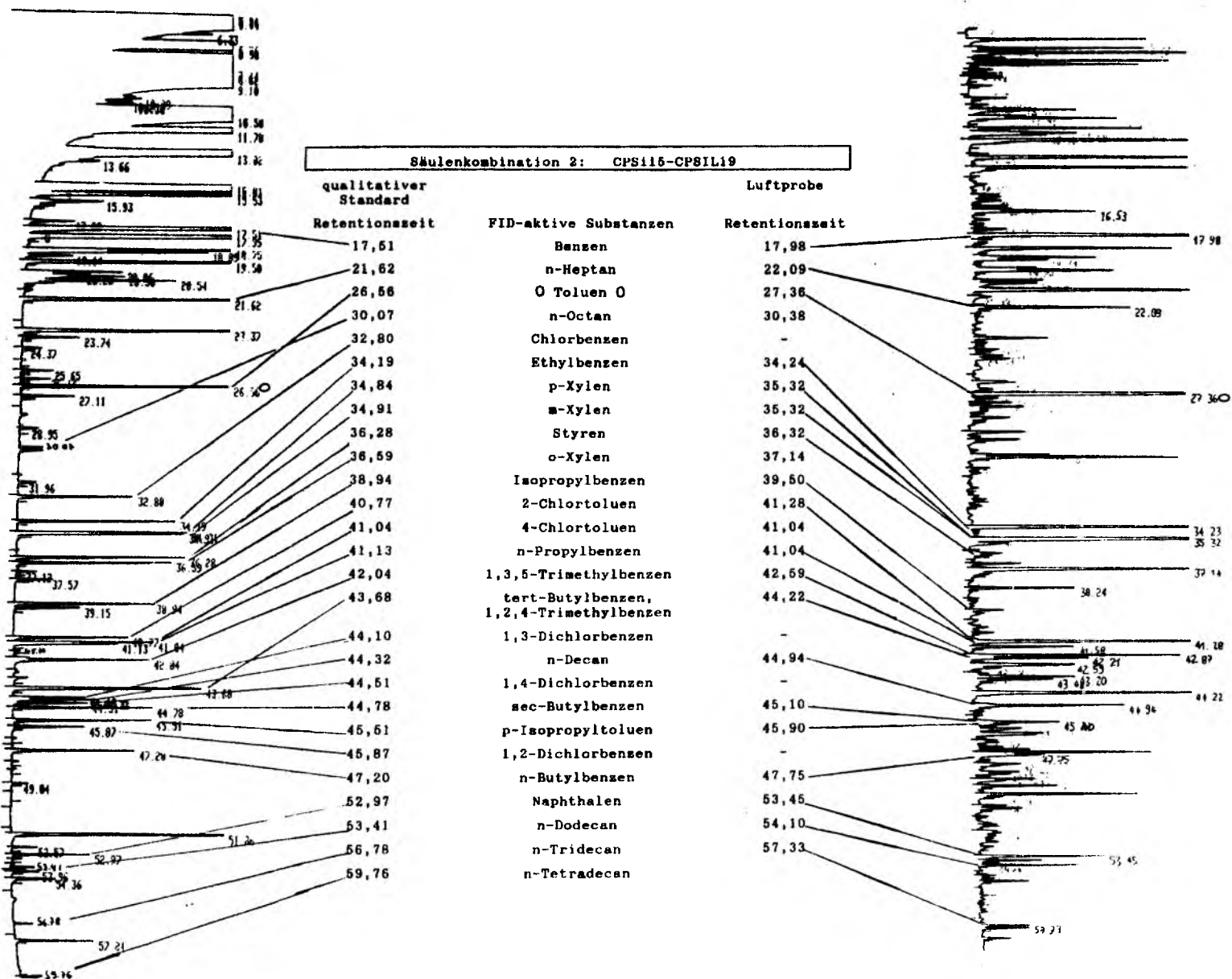


Abb. 13: ECD-Chromatogramm einer Luftprobe (Pfeile weisen auf die quantifizierten Verbindungen)
Trennbedingungen: Säulenkombination 2.

Abb. 14:

FID-Chromatogramme a) eines Standards (28 Verbindungen) und b) einer Luftprobe, Trennbedingungen: Säulenkombination 2.



Zur Verifizierung der Identifizierungen wurde eine Wide-bore Kapillare verwendet (s. Kap. 3.2.5.2).

Säulenkombination 3

Trennsäule:	Fused Silica WCOT Kapillarsäule VOCOL™ (105 m 0,53 mm, df = 3,0 µm)
Trägergas:	Helium: Fluß 10 mL/min bei 40°C Ofentemperatur; Qualität 5.0, nachgereinigt mit OMI-1 Indicating Purifier (Supelco)
Temperaturprog.:	Temp. 1: 30°C (10 min), Heizrate 1: 3°C/min, Temp. 2: 120°C (0 min), Heizrate 2: 6°C/min, Temp. 3: 230°C
Detektoren:	s.o.

Mit dieser Säulenkombination wurden die Retentionszeiten der Verbindungen des quantitativen Standards untersucht, um die in den Luftproben mit der Säulenkombination 2 qualifizierten und quantifizierten Verbindungen auf einer zweiten Säule zu verifizieren (Abb. 15 und 16). Die Trennleistung dieser Säule ist für diesen Zweck gut geeignet, und die Verbindungen eluieren in einer anderen Reihenfolge als auf der Säulenkombination 2. Neben den 37 ECD-aktiven Substanzen wurden in Luftproben 37 durch die vorhandenen Standards nicht zu identifizierende Verbindungen getrennt.

Rt.-zeit ECD-aktive Substanzen

7,301	3	Trichlorfluorethan
9,525	9	1,1-Dichlorethen
11,467	7	Dichlormethan
12,810	14	trans-1,2-Dichlorethen
15,020	17	1,1-Dichlorethan
17,605	20,24	cis-1,2-Dichlorethen, 2,2-Dichlorpropan
18,669	25	Trichlormethan
19,491	23	Bromchlormethan
20,439	30	1,1,1-Trichlorethan
21,564	34,32	Tetrachlormethan, 1,1-Dichlorpropan
22,684	29	1,2-Dichlorethan
23,275	36	Chlordibromfluormethan
25,474	40	Trichlorethen
26,479	39	1,2-Dichlorpropan
27,658	41	Bromdichlormethan
27,926	38	Dibrommethan
30,470	53	trans-1,3-Dichlorpropan
33,090	48	cis-1,3-Dichlorpropan
33,810	55	1,1,2-Trichlorethan
35,010	65,59	Tetrachlorethen, 1,3-Dichlorpropan
36,312	62	Dibromchlormethan
36,838	66	1-Jodbutan
37,298	64	1,2-Dibromethan
39,701	70	1,1,1,2-Tetrachlorethan
44,142	73	Tribrommethan
45,011	77	1,1,2,2-Tetrachlorethan
45,655	80	1,2,3-Trichlorpropan
45,995	84	Brombenzen
49,778	90	1,3-Dichlorbenzen
50,259	91	1,4-Dichlorbenzen
51,651	92	1,2-Dichlorbenzen
54,646	93	1,2-Dibrom-3-chlorpropan
57,578	100	1,2,4-Trichlorbenzen
57,987	102	Hexachlorbutadien
59,330	101	1,2,3-Trichlorbenzen

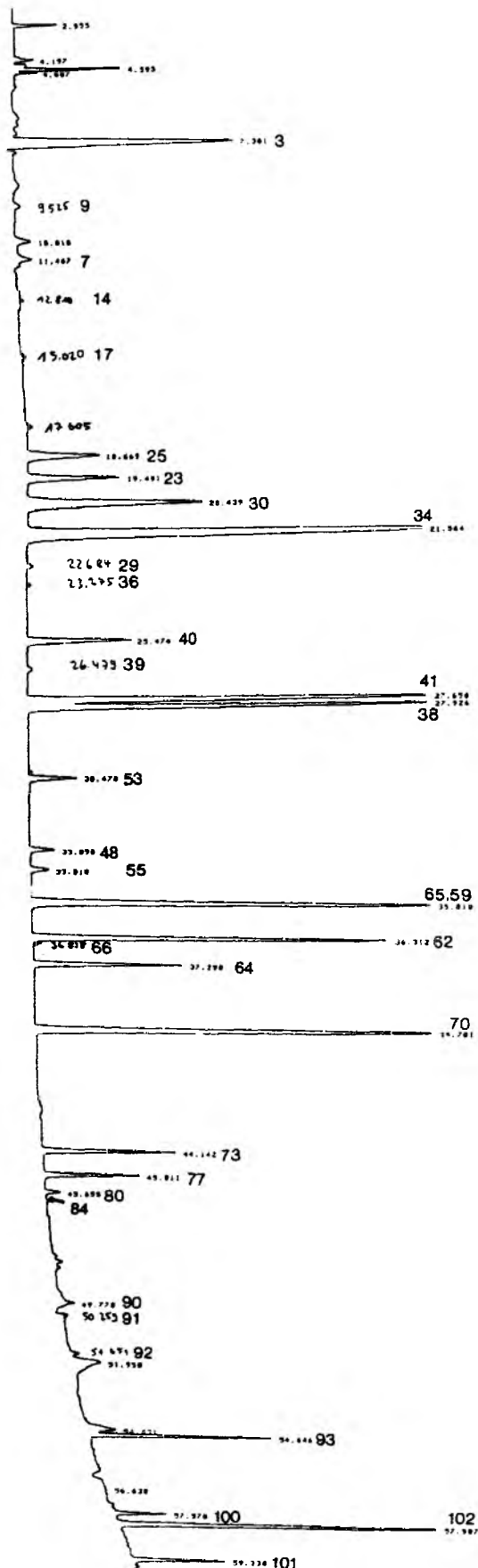


Abb. 15: ECD-Chromatogramm einer Standardlösung (37 Verbindungen), Trennbedingungen: Säulenkombination 3.

Rt.-zeit		ECD-aktive Substanzen
7,121	3	Trichlorfluorethan
9,450	9	1,1-Dichlorethen
9,565		unbekannte Substanz
11,330	7	Dichlormethan
12,665	14	trans-1,2-Dichlorethen, unbekannte Substanz
16,428		unbekannte Substanz
16,794		unbekannte Substanz
16,985		unbekannte Substanz
18,717	25	Trichlormethan
19,450	23	Bromchlormethan
20,486	30	1,1,1-Trichlorethan
21,620	34,32	Tetrachlormethan, 1,1-Dichlorpropan
22,740	29	1,2-Dichlorethan
23,343	36	Chlordibromfluormethan
24,900		unbekannte Substanz
25,539	40	Trichlorethen
26,544	39	1,2-Dichlorpropan
26,905		unbekannte Substanz
27,722	41	Bromdichlormethan
27,995	38	Dibrommethan
28,755		unbekannte Substanz
29,752		unbekannte Substanz
30,249		unbekannte Substanz
30,907		unbekannte Substanz
31,249		unbekannte Substanz
31,936		unbekannte Substanz
32,895		unbekannte Substanz
33,665		unbekannte Substanz
35,099	65,59	Tetrachlorethen, 1,3-Dichlorpropan
35,761		unbekannte Substanz
36,381	62	Dibromchlormethan
36,835	66	1-Jodbutan, unbekannte Substanz
37,375	64	1,2-Dibromethan
38,175		unbekannte Substanz
38,806		unbekannte Substanz
39,603		unbekannte Substanz
39,873	70	1,1,1,2-Tetrachlorethan
41,106		unbekannte Substanz
42,630		unbekannte Substanz
43,015		unbekannte Substanz
43,551		unbekannte Substanz
43,981		unbekannte Substanz
44,225	73	Tribrommethan
44,640		unbekannte Substanz
45,020		unbekannte Substanz
45,242	77	1,1,2,2-Tetrachlorethan
46,117		unbekannte Substanz
46,590		unbekannte Substanz
47,270		unbekannte Substanz
47,497		unbekannte Substanz
47,722		unbekannte Substanz
48,119		unbekannte Substanz
49,296		unbekannte Substanz
50,128		unbekannte Substanz
50,316	91	1,4-Dichlorbenzen
51,713	92	1,2-Dichlorbenzen
52,683		unbekannte Substanz
52,960		unbekannte Substanz
53,087		unbekannte Substanz
54,552	93	1,2-Dibrom-3-chlorpropan
57,521	100	1,2,4-Trichlorbenzen
58,081	102	Hexachlorbutadien
59,333	101	1,2,3-Trichlorbenzen

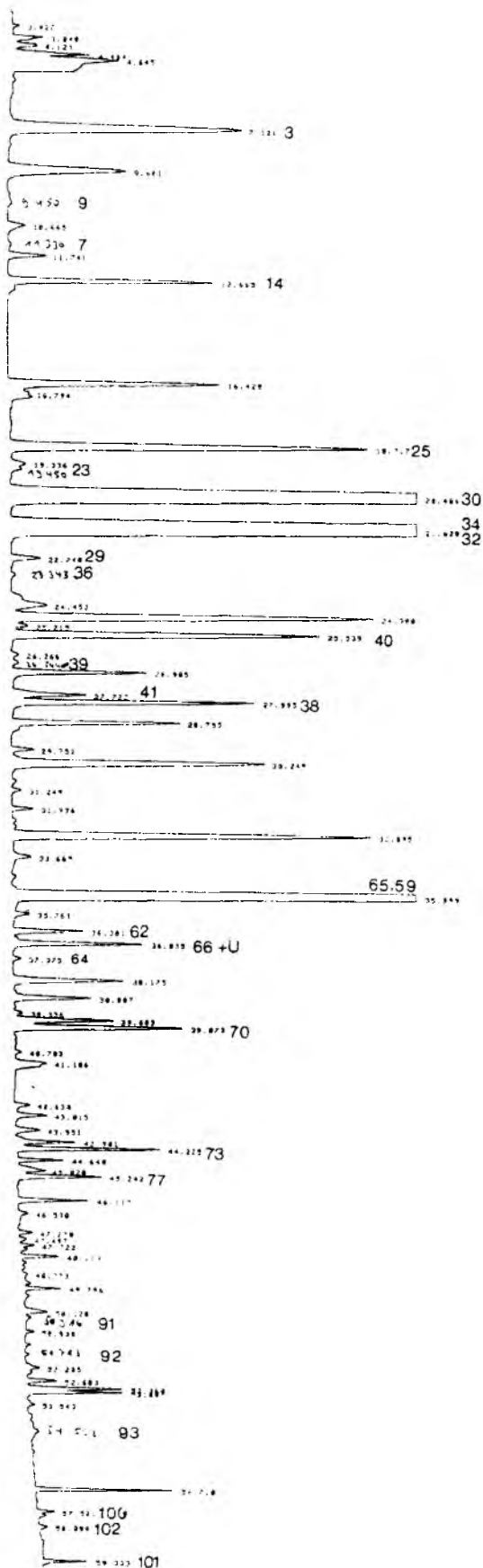


Abb. 16: ECD-Chromatogramm einer Luftprobe, Trennbedingungen: Säulenkombination 3.

3.3 Quantitative Analyse

3.3.1 Voraussetzungen für die Quantifizierung

Bei der Quantifizierung mußte beachtet werden, daß die Konzentrationen der zu quantifizierenden Substanzen zwischen 0.1 und 1000 ng/m³ Luft liegen. Dabei betragen auch die Konzentrationschwankungen individueller Verbindungen (z.B.: Trichlorethen) bis zu 4 Größenordnungen. Die größten Probleme bei der Quantifizierung der ECD-aktiven Substanzen in den Luftproben liegen darin, daß die Peaks mancher Substanzen im Chromatogramm kaum zu erkennen sind, wohingegen andere schon über die Grenze des Detektoreinsatzbereiches hinausreichen. Das liegt zum einen an den unterschiedlichen Konzentrationen der Substanzen in den Luftproben und zum anderen an der unterschiedlichen Response der Verbindungen. Das Probennahmenvolumen ist daher von großer Bedeutung für die Analyse.

Linearitäts- und Einsatzbereich des ECD

Der Linearitätsbereich des ECD hängt für jede Substanz von deren Elektronenbindungsvermögen, den Geräteeinstellungen (Funktionsweise, Dauer und Amplitude der Spannungsimpulse, Stromstärke) und den Betriebsbedingungen des Detektors (verwendete Gase, Gasfluß, Reinheit des Systems) sowie von der Art der Trennsäule und den verwendeten Analysenbedingungen (Lovelock, 1963; Maggs, 1971; Aue, 1982) ab. Es gibt mehrere Funktionsweisen des ECD, von denen der "Constant Current Mode" den größten Linearitätsbereich des Detektors erzielt. Er wird vom Hersteller mit 4 Größenordnungen angegeben. Bei dieser Methode wird ein einmal eingestellter Grundstrom durch Veränderungen der Spannungsfrequenz während eines kurzen Spannungsimpulses gerade auch bei Anwesenheit elektroneneinfangender Verbindungen konstant gehalten.

In der Literatur werden Linearitäts- und Einsatzbereiche des ECD (u.a. für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe) unterschiedlich beschrieben (Grob, 1984). Frank (1988) gibt den Linearitätsbereich im unteren Konzentrationsbereich ($<< 1$ ng) der Eichkurven an. Bei gleichen Gerätebedingungen war er für Substanzen mit stärkerer ECD-Response kleiner. Beim Einsatz von Kapillarsäulen war er im Vergleich zu gepackten Säulen 3-6 mal kleiner, was durch eine schärfere Fokussierung der Substanzen (größere Substanzmenge/Sekunde im Detektor) verursacht wird. Auch bei sehr hohen Konzentrationen stark elektroneneinfangender Verbindungen wurde Linearität des Detektors festgestellt (z.B. Weichhold (1986): 16 ng Tetrachlorethen; Kirschmer (1983): 10 ng Hexachlorbenzol).

Lovelock (1961, 1963) schreibt, daß der dynamische Bereich des ECD zwar nur klein sei, daß Kalibrierungen jedoch auch außerhalb des linearen Bereiches möglich sind, da Response und Konzentration einen ähnlichen Zusammenhang aufweisen, wie das Lambert-Beersche Gesetz ihn für die Lichtabschwächung beschreibt. Stickstoff als Spülgas für den ECD zeigt die geringste Beeinflussung der Detektorresponse bei anwesenden Störsubstanzen (z.B. gleichzeitig eluierende Kohlenwasserstoffe) (Lovelock, 1963). Für Verbindungen mit einer extrem großen Elektronenbindungskonstante zeigt die Detektoranzeige keinen linearen Bereich (Lovelock, 1963; Grimsrud, 1982; Poole, 1982) und muß über den gesamten Konzentrationsbereich charakterisiert werden.

Aus diesen Beschreibungen folgt, daß Linearitäts- und Einsatzbereiche des ECD anhand von Eichkurven individuell für jede Substanz untersucht werden müssen.

Nachweisgrenzen

Die absolute Nachweisgrenze des Detektors wird durch das Signal der geringsten Menge an Substanz angegeben, das sich deutlich vom Grundrauschen des Detektors, inklusive enthaltener Blindwerte unterscheidet. Bei blindwertfrei arbeitenden Systemen liegt die Nachweisgrenze beim 3σ -Bereich der Basislinie (= 3fache Standardabweichung des Detektorrauschens).

Auswahl des Kalibrierverfahrens

Das angewendete Eichverfahren sollte sich durch hohe Reproduzierbarkeit, geringen Geräteaufwand, einfache Handhabung und Flexibilität für die hier bearbeitete Problemstellung auszeichnen. Es gibt eine Reihe von Kalibrierungsmöglichkeiten für die halogenierten Kohlenwasserstoffe in Luftproben (Perry, 1977; Lodge, 1986), die sich im Aufwand der technischen Durchführung, den erfassbaren Konzentrationsbereichen und der Zuverlässigkeit unterscheiden. Gasstandards (ppm) in Metall-Zylindern werden angeboten, die sehr teuer und nur für wenige Substanzen mit sehr niedrigen Siedepunkten zuverlässig sind, da für höhersiedende Substanzen nichtreproduzierbare Adsorptionseffekte an den Zylinderwänden und eingesetzten Gasventilen auftreten können. Ebenso können Substanzen abgebaut werden. Das Arbeiten mit Gasverdünnungsanlagen und Permeationsgasrohren ist ebenfalls aufwendig und teuer, und auch hier sind kleine Konzentrationsbereiche nur mit Mühe zu erreichen (Kirschmer, 1983). Da alle diese Verfahren mit Eichlösungen der gewünschten Substanzen in einem organischen Lösungsmittel getestet werden, wurde auch hier auf die Eichung der Methode mit flüssigen Standards zurückgegriffen. Diese Standards lassen sich in beliebigen Konzentrationen mit beliebig vielen Substanzen auf einfache Weise herstellen und liefern als Primärstandards zuverlässige Ergebnisse. Es muß untersucht werden, ob das anwesende Lösungsmittel die Quantifizierung der in der Gasphase vorliegenden Verbindungen stört. Von vielen untersuchten Lösungsmitteln für die Herstellung von Halogenkohlenwasserstoffstandards für die hier verwendete Methode erwies sich Pentan als das geeignetste (Kirschmer, 1983).

3.3.2 Quantifizierung, praktische Durchführung

3.3.2.1 Eichungen und Nachweisgrenzen

Die Quantifizierung der in marinen Luftproben mit Hilfe der Gaschromatographie identifizierten ECD-aktiven Verbindungen erfolgte anhand komplex zusammengesetzter externer Standards. Aus den Peakflächen der Standardinjektionen einer Meßperiode wurden mit dem PC-Programm "Matlab" Kalibrierkurven erstellt, mit denen die Gehalte der Verbindungen in den Luftproben berechnet wurden. Vorgegeben durch die Nachweisgrenzen des gaschromatographischen Systems wurden für die Analyse der Spurensubstanzen je nach Luftmasse 0,3 bis 30 L (im allgemeinen 10 L) Luft durch die Adsorptionsrohre gepumpt. In diesen Luftvolumina waren absolut im allgemeinen zwischen 3 pg und 2,5 ng der individuellen Substanzen enthalten.

Zur Aufstellung der Kalibrierkurven wurden 0,5-3 µL der Eichlösungen mit Konzentrationen von 2, 10, 100, 200, 1000 pg/µL je Substanz in den Gaschromatographen injiziert. Die Eichlösungen wurden durch Verdünnung mit Pentan aus "Standards flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) für die Kapillar-GC" der Firma Supelco (2000 ng/µL pro Substanz in 6 verschiedenen Standardlösungen) in temperierten Meßkolben hergestellt. Die Standardlösungen wurden anschließend sofort in 100 µL-Portionen in Glasampullen abgeschmolzen. Die Lösungsmittel wurden von der Fa.

Promochem als blindwertfreie Lösungsmittel für die Analyse leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe bezogen. Typische ECD- und FID-Chromatogramme des Pentans zeigen, daß es ECD-blindwertfrei und gut für das Ansetzen von ECD-Standards geeignet ist. Vermutlich handelt es sich bei dem Pentan um ein über PbNa-Legierung (zur Entfernung von Halogenkohlenwasserstoffspuren) destilliertes Gemisch von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, das aufgrund seiner komplexen Zusammensetzung nicht für die Herstellung von Kohlenwasserstoffstandards geeignet ist (Abb. 17 und 18).



Abb. 17: ECD-Chromatogramm eines Lösungsmittelblanks (Pentan z.A. LHKW, Fa. Promochem), Trennbedingungen: Säulenkombination 2.

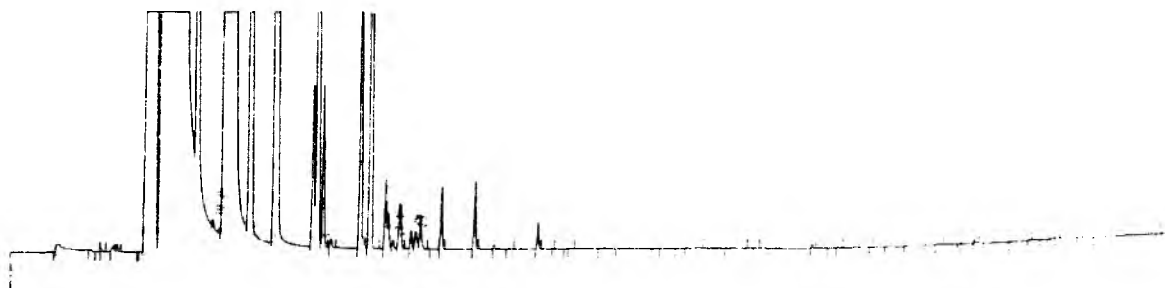


Abb. 18: FID-Chromatogramm eines Lösungsmittelblanks (Pentan z.A. LHKW, Fa. Promochem), Trennbedingungen: Säulenkombination 2.

In den Eichlösungen waren 60 Verbindungen (Anhang 1: Quantitative Standardsubstanzen) enthalten. Die Response der quantifizierten Verbindungen unterscheidet sich um mehrere Größenordnungen (Abb. 19).

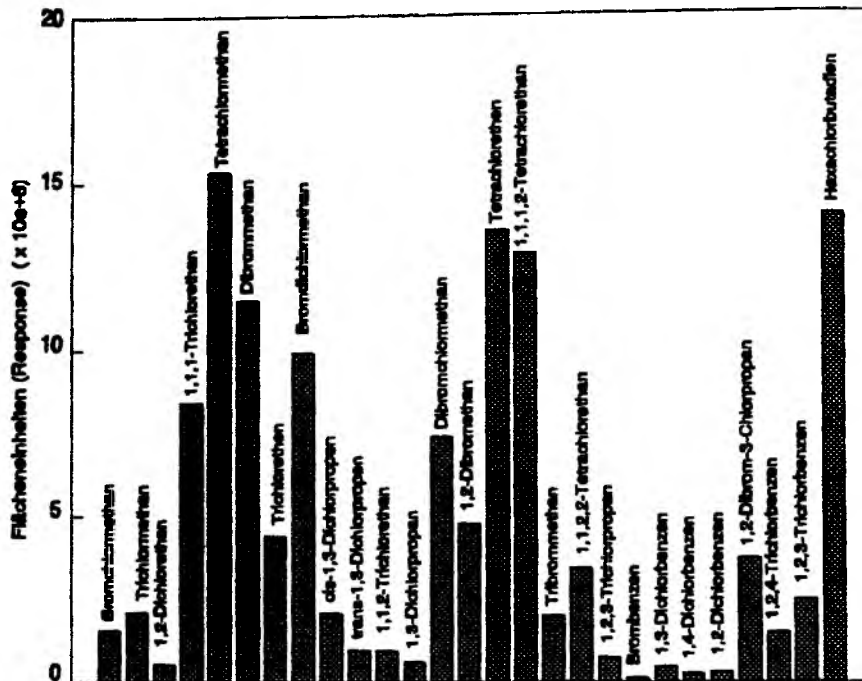


Abb. 19: ECD-Response eines 100 pg-Standards (je Substanz), y-Achse: Flächeneinheiten des Integrators).

Aufgrund des unterschiedlichen Response-Verhaltens der Verbindungen variieren auch die praktisch bestimmten absoluten Nachweisgrenzen. Zugrunde gelegt wurde dabei eine Peakfläche von 50.000 (willkürliche Flächen-Einheit des Integrators), die sich immer sehr deutlich ($>3\sigma$) vom Grundrauschen des Detektors unterschied. Die relativen Nachweisgrenzen (ng/m³) für die Luftproben sind von der absoluten Nachweisgrenze des Detektors und von der Probennahmемenge abhängig. Die Nachweisgrenzen für das verwendete System finden sich in Tab. 6.

Die absolute Nachweisgrenze des FID im hier verwendeten System lag für die in den quantitativen Standards enthaltenen Kohlenwasserstoffe bei ca. 200 pg. Die Verbindungen wurden nicht quantifiziert, ihr Bestand jedoch als zusätzliche qualitative Information für die Beurteilung der Probe verwendet.

Die Gehalte der halogenierten Verbindungen im Gesamtstandard wurden mit Einzelstandards überprüft und bestätigt. Dabei zeigte sich, daß die Herstellung von Eichlösungen der flüchtigen Verbindungen mit Hilfe der kommerziellen Standards gut reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Aufgrund der einfachen Handhabung wurde die Quantifizierung der interessierenden Verbindungen soweit wie möglich mit den Standardgemischen durchgeführt.

Tab. 6: Absolute und relative Nachweisgrenzen der Methode (pg; bzw. ng/m³) und maximale relative Fehler (Formel 28) aus Probennahme, Kalibrierung und Berechnung (% Standardabweichung).

Substanz (Nummer)	absolute Nachweisgrenze	relative Nachweisgrenze	Gesamtfehler
		Probenvolumen: 25 l	Probenahme und Berechnung
	pg	ng/m ³ Luft	%
Bromchlormethan (23)	5	0,2	(4-60) 30
Trichlormethan (25)	2	0,08	(3-50) 30
1,2-Dichlorethan (29)	40	1,6	(4-35) 20
1,1,1-Trichlorethan (30)	1	0,04	(6-30) 15
Tetrachlormethan (34)	1	0,04	(2-30) 15
Dibrommethan (38)	1	0,04	(4-40) 20
Trichlorethen (40)	2	0,08	(4-40) 20
Bromdichlormethan (41)	2	0,08	(7-25) 20
cis-1,3-Dichlorpropen (48)	10	0,4	(10-20) 20
trans-1,3-Dichlorpropen (53)	20	0,8	(10-20) 20
1,1,2-Trichlorethan (55)	20	0,8	(4-25) 20
1,3-Dichlorpropan (59)	40	1,6	(8-30) 20
Dibromchlormethan (62)	2	0,08	(5-30) 20
1,2-Dibromethan (64)	2	0,08	(8-35) 25
Tetrachlorethen (65)	1	0,04	(3-15) 15
1,1,1,2-Tetrachlorethan (70)	1	0,04	(3-20) 15
Tribrommethan (73)	5	0,2	(3-40) 25
1,1,2,2-Tetrachlorethan (77)	2	0,08	(4-25) 20
1,2,3-Trichlorpropan (79)	20	0,8	(5-25) 20
1,3-Dichlorbenzen (90)	50	2	(10-50) 30
1,4-Dichlorbenzen (91)	50	2	(10-50) 30
1,2-Dichlorbenzen (92)	50	2	(10-60) 30
1,2-Dibrom-3-chlorpropan (93)	2	0,08	(10-50) 25
1,2,4-Trichlorbenzen (100)	5	0,2	(10-60) 35
1,2,3-Trichlorbenzen (101)	2	0,08	(10-60) 35
Hexachlorbutadien (102)	1	0,04	(10-60) 35

Die Quantifizierung der bromierten Verbindungen Dibromchlormethan und Tribrommethan wurde (insbesondere sofort im Anschluß an Detektorreinigungen) zeitweise durch Matrix-Effekte gestört, die sich durch eine geringere Response der Verbindungen beim Benutzen der Einzelstandards zeigten. Zu diesen Zeiten wurde auf die Quantifizierung der Verbindungen verzichtet. Nach dem

Kennenlernen des Systems zeigte sich, daß das Responseverhalten des ECD für die meisten Substanzen über einen längeren Zeitraum stabil blieb. Es war nur eine langsame Empfindlichkeitsdrift zu verzeichnen, wenn die Detektoreinstellungen nicht verändert und keine drastischen Maßnahmen am System ergriffen wurden (z.B.: Reinigung des ECD durch Wasserstoff oder Methanol-Wassergemisch).

3.3.2.2 Kalibrierkurven und Berechnung

Die Konzentrationsbereiche der Eichungen lagen im allgemeinen zwischen der Nachweisgrenze und 2500 pg. Die Peakflächen der integrierten Standardchromatogramme wurden in einen PC übertragen. Daraus wurden die Eichkurven (mit PC-Programm "Matlab") erstellt. Diese Art der Kalibrierung hat gegenüber der Kalibrierung mit dem HP-Integrator unter anderem den großen Vorteil, daß man Güte und Verlauf der Kalibrierkurven optisch erkennen, berechnen und damit beurteilen kann.

Die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten der zu quantifizierenden Verbindungen führten zu unterschiedlichen Eichkurvenverläufen. Substanzen mit einer geringen Elektronenaffinität besaßen Eichkurven mit einer gleichbleibenden Steigung für den gesamten interessierenden Konzentrationsbereich (linear). Demgegenüber nahm die Steigung der Eichkurven hochelektronenaffiner Verbindungen mit zunehmender Konzentration ab. In dem beobachteten Konzentrationsbereich zeigten Konzentration und Detektorresponse jedoch immer einen Zusammenhang (s. Kap. 3.3.1). Die Tatsache der verschiedenen Steigungen kann entweder dadurch berücksichtigt werden, daß für die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche verschiedene lineare Eichgeraden (Einzelbereichseichkurven, z.B.: Nachweisgrenze bis 200 pg oder 500 bis 2000 pg) dem Kurvenverlauf angenähert werden oder ein Eichkurvenverlauf gewählt wird, der das Verhalten des Detektors berücksichtigt (Gesamtbereichseichkurve, z.B.: Nachweisgrenze bis 2000 pg). Es zeigte sich, daß exponentielle Kalibrierfunktionen ($y = b \cdot x^a$; $y = a \cdot \sqrt{x} + b$) das Gesamtverhalten des Detektors gut beschreiben, wenn keine lineare Funktion vorliegt.

Für die Gehaltsbestimmung der in den Luftproben identifizierten ECD-aktiven Substanzen wurden die Gesamtbereichseichkurven und die Einzelbereichseichkurven mit dem besten Kurvenverlauf verwendet. Maßstab für die Güte waren die subjektive optische Beurteilung sowie der Korrelationskoeffizient r , der Auskunft über die Qualität der Kalibrierkurve (Regressionsgeraden) gibt. Die gesuchten Gehalte ergaben sich aus den zu den Kalibrierfunktionen inversen Analysenfunktionen mit der in der Probe gemessenen Peakfläche. Einige typische Beispiele für die Auswertestrategie finden sich in den unten gezeigten Kalibrierkurven. Die Abb. 20.1a und 20.3a zeigen Gesamtbereichseichkurven der Substanzen Dibromchlormethan und Tetrachlorethen, die durch exponentielle Funktionen gut beschrieben werden, während die lineare Eichkurve von Tribrommethan in Abb. 20.2a eine konstante Steigung über den gesamten Konzentrationsbereich aufweist. Die Auswertungen der Probenpeakflächen (FP) (es wurden nur Peakflächen mit einer Fläche > 100.000 berücksichtigt) mit den besten Gesamt- (Abb. 20.1a, 20.2a, 20.3a) und Einzelbereichseichkurven (Abb. 20.1b, 20.2b, 20.3b) führen zu identischen Werten im Rahmen der Fehlergrenzen.

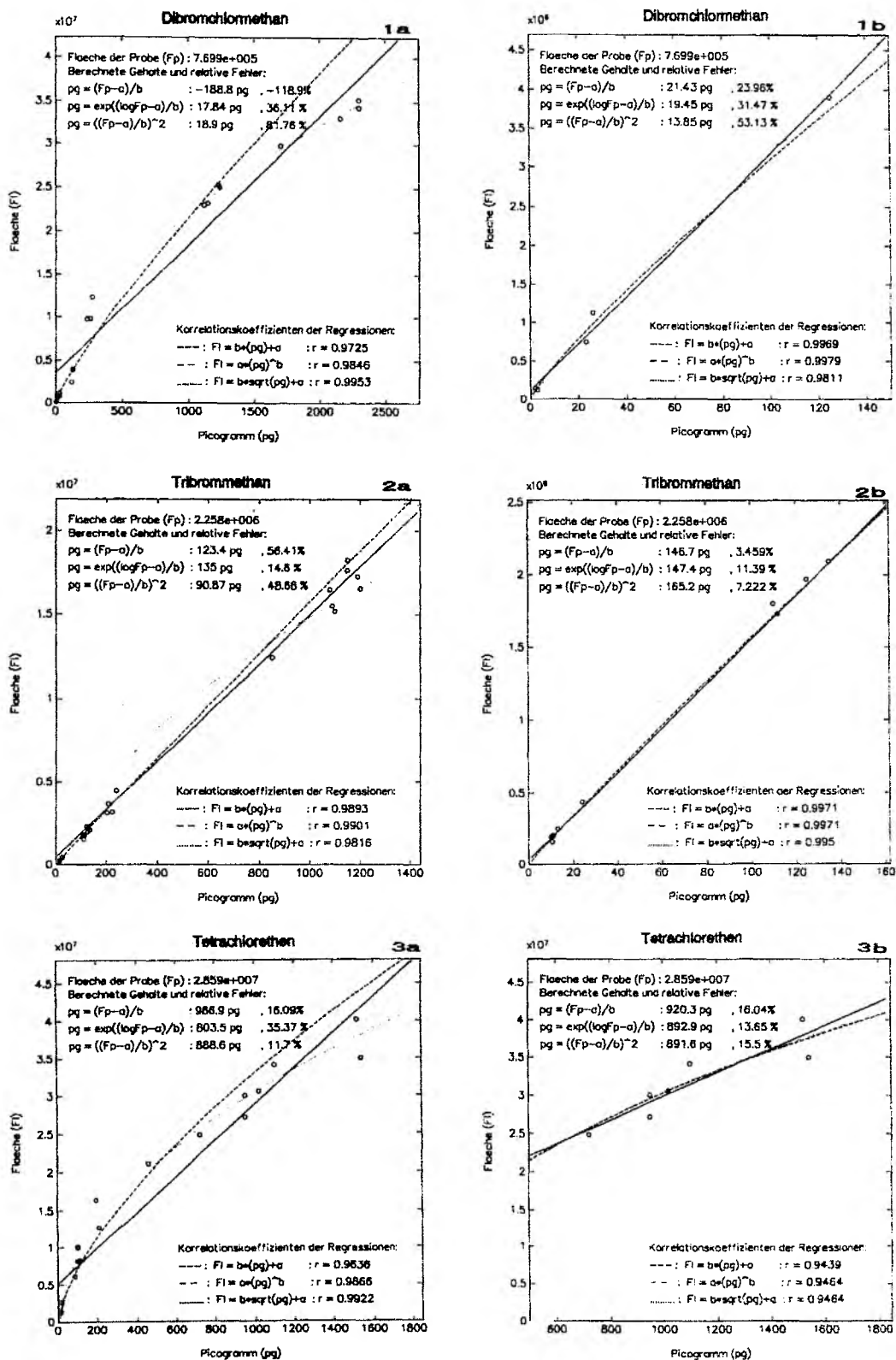


Abb. 20: Beispiele von Kalibrierkurven verschiedener Verbindungen und Konzentrationsbereiche. 1a-3a: Gesamtbereichskurven der Eichung; 1b-3b: Einzelbereichseichkurven.

Während der Meßperioden wurden verschiedene Konzentrationen einer Eichlösung 3-10 mal in den Gaschromatographen injiziert. Die Standardabweichungen dieser Gehaltsbestimmungen betrugen je nach Konzentration der Standardlösung, der betrachteten Substanz und dem Zustand des ECD-Detektors 4-30 % (Anhang 1, Tab. A1.1, Spalten 1 bis 3). Die Reproduzierbarkeiten im unteren Konzentrationsbereich sind bei der angewendeten Methode etwas schlechter. Die Abweichungen zwischen Standards, die zu unterschiedlichen Zeiten hergestellt wurden, zeigten die gleiche Größenordnung (Anhang 1, Tab. A1.1, Spalte 4). Die sechs verschiedenen, über zwei Jahre benutzten Standards sind im Rahmen der Reproduzierbarkeiten gleich. Es treten keine Abbauerscheinungen in diesem Zeitraum auf. Wenn die quantifizierten Gehalte einzelner Standardsubstanzen um mehr als 10% von den vorherigen Messungen abwichen, wurde eine neue Meßperiode begonnen und neue Eichkurven für das System erstellt. Je nach Dauer der Meßperiode wurden 6 bis 25 Standardchromatogramme für die Aufstellung der Kalibrierkurven herangezogen. Auf diese Weise wurden im Zeitraum vom Winter 1990/91 bis zum Sommer 1992 für 22 Meßperioden, in denen insgesamt ca. 320 Standardchromatogramme aufgenommen wurden, die Gehalte der identifizierten ECD-aktiven Substanzen in ca. 400 Proben bestimmt.

Die Standardabweichung, die als Maß für die Präzision der über lineare Eichkurven ermittelten Gehalte dient, wurde mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes unter Beachtung der Varianzen der Meßwerte und der zufallsbedingten Schätzgrößen berechnet. Die exponentiellen Regressionen wurden linearisiert und dem gleichen Verfahren unterworfen. Als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Gleichung gilt, daß die Fehler der unabhängigen Variablen (hier: Picogramm (pg)) gegenüber denen der Meßwerte (hier: Fläche (FI)) vernachlässigbar sind, daß die Meßwerte FI_i normalverteilt sind und daß die Reproduzierbarkeit der Messung über den Meßbereich gleich ist (Doerffel, 1990), was hier annähernd zutrifft. Der relative Fehler der aus den Eichkurven ermittelten Werte ergibt sich dann aus:

$$s_{rel}(G) = \frac{s_{FI}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n_i} + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \left(\frac{FI_{aus} - FI_{mit}}{s_{FI}} \right) \cdot 100 \quad (28)$$

- G : Gehalt der Probe
- $s_{rel}(G)$: relativer Fehler von G
- s_{FI} : Standardabweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten
- b : Steigung der Regressionsgeraden
- m : Anzahl der Standardinjektionen zur Aufstellung der Kalibrierfunktion
- n_i : Anzahl der Parallelbestimmungen der Probe (hier 1)
- s_b : Standardabweichung der Steigung der Regressionsgeraden
- FI_{mit} : Meßwert der Probe
- FI_{aus} : Schwerpunkt der Eichkurve ($FI_{aus} = FI_i/m$)

Die mittleren Fehler der über die Kalibrierkurven berechneten Gehalte in den Luftproben finden sich in Tab. 6. Gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz addieren sich die relativen Fehler der Gehaltsbestimmung und der relative Fehler der Probenvolumenbestimmung (max. 5%). In Spalte 3 der Tab. 6 sind die maximalen Fehler und der mittlere Fehler (in Klammern) der Gehaltsbestimmung der Gesamtmethode angegeben.

3.4 Weitere Versuche zur Identifizierung und Quantifizierung

Alkylnitrate (Herstellung und Identifizierung)

Zur Identifizierung unbekannter, in Luftproben gefundener ECD-aktiver Substanzen wurde ein Laborversuch durchgeführt, in dem Alkylnitrate hergestellt wurden, die in der Atmosphäre aus Kohlenwasserstoffen durch OH-radikalisch initiierte Oxidationen in Gegenwart von NO_x entstehen können (Atlas, 1991). Aus einem Kohlenwasserstoffgemisch (Pentan zur Analyse leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe der Fa. Promochem (ECD-Blindwert sehr gut, Abb. 17), das viele niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe enthält (Abb. 18), wurden im Sonnenlicht unter Zusatz von NO_x -Gasen Alkylnitrate hergestellt. Dazu wurden ca. 2 mL des Lösungsmittelgemisches in einem 6 L-Quarzkolben (durchlässig für UV-Strahlung) verdampft, mit nitrosen Gasen (hergestellt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zn) versetzt und 1 Tag dem Sonnenlicht ausgesetzt. 10 mL Pentan und 5 mL Natriumhydrogencarbonatlösung (zur Neutralisation) wurden im Quarzkolben geschüttelt. 1 μL der organischen Phase wurde mit der Säulenkombination 3 auf ihren Gehalt an ECD-aktiven Substanzen untersucht. Es sind eine Reihe von Substanzen während der Reaktion entstanden (Abb. 22), bei denen es sich um ein Gemisch von Alkylnitraten handeln kann. Die Ergebnisse wurden durch Blindwertversuche abgesichert und bestätigt (s. Kap. 5.2).

Algenversuche

Verschiedene Makroalgenthalli wurden in einen mit gereinigter synthetischer Luft gespülten Exsikkator gegeben. Es wurden nach wenigen Minuten Inkubationszeit daraus 1-5 L Luft durch die Adsorbensröhrchen gepumpt und auf ECD-aktive Inhaltsstoffe untersucht. Eine Reihe verschiedener halogener Kohlenwasserstoffe wurden von den Makroalgenthalli an die Luft abgegeben (s. Kap. 5.3).

Test gasförmiger Standards

Es wurden zwei gasförmige Standards für die Kalibrierung des ECD-Systems getestet, der Jülich ASCII-Standard (durch kryogene Anreicherung gesammelte Reinluft, Forschungszentrum Jülich) und Preßluft (mind. 1 Jahr alt, damit Reaktionen im Gas abgeschlossen sind, Messer-Griesheim). Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, daß die Zusammensetzungen der Gasstandards sehr unterschiedlich sind. Sie sind nicht für die Kalibrierung der in der marinen Atmosphäre enthaltenen Verbindungen geeignet, da ihre Zusammensetzung nicht den in dieser Arbeit bestimmten Konzentrationen entspricht. Zusätzlich unterliegt ihre Reproduzierbarkeit bei der hier angewendeten analytischen Methode größeren Schwankungen, als es bei der Verwendung von flüssigen Standards der Fall ist (Anhang 1, Tab. A1.6).

3.5 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Zur Überprüfung der qualitativen Ergebnisse der verwendeten Methode wurde die Bildung von Artefakten während Probennahme, Lagerung und Analyse kritisch betrachtet. Weiterhin wurde untersucht, wie die Quantifizierung mit dem ECD durch Wasserspuren und organische Lösungsmittel beeinflusst wird. Verschiedentlich wurde dokumentiert, daß bei optimierten ECD-Einstellungen (Spülgasfluß, Temperatur) früh eluierende Wasserpeaks keinen nachhaltigen Einfluß auf die ECD-Res-

ponse besitzen (Grob, 1984; Carmichael, 1990; Mc Clenny, 1990), was auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte (Anhang 1, Tab. A1.2).

Die im vorigen Kapitel berechneten Gesamtfehler der quantitativen Methode wurden mit weiteren Versuchen zur analytischen Präzision überprüft. Dazu wurden Lagerungsversuche zur Überprüfung der Stabilität der Verbindungen auf den Adsorbensröhrchen (Anhang 1, Tab. A1.3) und Standardzusatzversuche für die Bestimmung der Wiederfindungsrate (Anhang 1, Tab. A1.5) durchgeführt. Auch die in den Tabellen nicht aufgeführten jodierten Verbindungen zeigten Wiederfindungsraten von 90-100 % nach der Lagerung über mehrere Wochen. Die größten Abweichungen fanden sich bei Verbindungen mit Doppelbindungen wie cis-1,3-Dichlorpropen (vermutlich Zerstörung während der Thermodesorption), bei 1,1,1-Trichlormethan und Tetrachlormethan (vermutlich Kontamination und mangelhafte Retentionsvolumina) sowie bei 1,3-Dichlorbenzen.

Die Analyse von Mehrfachluftproben mit und ohne Trocknung, unterschiedlicher Menge Luft und Vergleiche von gefilterten und ungefilterten Luftproben zeigten alle Reproduzierbarkeiten, die im Bereich des methodischen Gesamtfehlers lagen (Anhang 1, Tab. A1.4). Bei der Trocknung werden höhersiedende Verbindungen scheinbar am Trockenmittel adsorbiert. Bei Mehrfachluftproben unterschiedlicher Menge zeigen sich nur große Abweichungen bei Verbindungen, deren Gehalte in Proben großer Menge oberhalb des Einsatzbereiches des ECD (> 2500 pg) (z.B. 1,1,1-Trichlormethan, Tetrachlormethan) oder in Proben kleiner Menge am unteren Rand der Nachweisgrenze lagen (z.B. 1,4- und 1,2-Dichlorbenzol). Aufgrund der Dampfdrücke ($> 10^{-1}$ Torr) der in dieser Arbeit betrachteten Substanzen waren sie nicht in der partikulären Phase zu erwarten, was durch die Versuche bestätigt werden konnte.

Eine große Zahl verschiedener Faktoren beeinflusst die Qualität der vorgestellten Methode. Die Ergebnisse der Tests ergaben, daß

- vermutlich einige ECD-aktive und FID-aktive Verbindungen im Tenax bei der Luftprobenahme gebildet werden (Tab. 8 kennzeichnet diese Verbindungen mit k),
- durch die Kältelagerung der Probe bis zu drei Monaten keine Artefakte in den Luftproben gebildet werden,
- einige sehr leichtflüchtige ECD-aktive Substanzen (z.B. Freone) als Methodenblindwert stets vorhanden waren,
- schlecht gereinigte Tenax-Röhrchen zu sehr komplexen Chromatogrammen führen, die Substanzen in den Chromatogrammen vortäuschen,
- die Reproduzierbarkeit des ECD durch Wasserspuren, Pentan und Hexan nicht, wohl aber durch Methanol und H_2S negativ beeinflusst wurde,
- bei zu empfindlicher ECD-Einstellung (zu kleine Spannung bzw. zu großer Grundstrom) die ECD-Chromatogramme durch FID-aktive Substanzen (erkennbar an Negativpeaks) besonders bei langen Retentionszeiten gestört werden,
- Artefakte vorrangig von Substanzdurchbrüchen durch die zweite Kühlfalle (im Chromatogramm erkennbar an Doppelpeaks) verursacht wurden,

- ein Teil der unbekannten Verbindungen (Alkylnitrate) entweder im chromatographischen System zerstört oder gebildet wird (stark schwankende Werte bei Mehrfachproben),
- halogenierte Kohlenwasserstoffe (Doppelbindungen, jodierte, bromierte) zerstört werden, wenn die Proben in Sammelrichtung desorbiert werden (Substanzen müssen durch das heiße Adsorbens),
- sehr leichtflüchtige halogenierte Verbindungen verlorengehen, wenn die Purgephase zur Trocknung des Adsorbensrohres bei Zimmertemperatur zu lange (> 1 min) dauert; die 1. Kühlfalle (a: 1/8" Durchmesser silanisiertes GLT-Rohr, gefüllt mit Glasperlen) nicht genügend kalt ($T > -100^{\circ}\text{C}$) oder (b: 1/16" Durchmesser silanisiertes GLT-Rohr, ungefüllt) zu kalt ($T < -140^{\circ}\text{C}$) ist (bei letzterer Kühlfallenart kommt es vermutlich zu Durchbrüchen durch Aerosolbildung),
- schwerer flüchtige Verbindungen ($\text{Sdp.} > 160^{\circ}\text{C}$) verlorengehen, wenn die 2. Kühlfalle während der Transferzeit verstopft oder ein Trockenrohr vor das Adsorbensrohr geschaltet wird.

Im Laufe der Zeit wurden die Probleme erkannt und minimiert sowie die Probennahme und Analyse optimiert.

3.6 Untersuchung einer Luftprobe auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen

Zur Absicherung der quantitativen Ergebnisse wurden die Gehalte leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe einer Luftprobe (Doppelprobennahme) auf der Säulenkombination 2 (CP-SIL 5 CB/CP-SIL 19 CB; 7,14 L), die vorwiegend für die Analyse der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre eingesetzt wurde, und auf der Säulenkombination 3 (VOCOL-Säule; 13,7 L) quantifiziert. Die Säulenkombination 3 (VOCOL-Säule) zeigt eine andere Elutionsreihenfolge als die Säulenkombination 2 sowie andere Überlagerungen und damit Quantifizierungsprobleme.

Die atmosphärischen Konzentrationen sind vergleichend in Tab. 7 zusammengestellt. Die Gehalte von Trichlormethan, 1,2-Dichlormethan, Dibrommethan, Trichlorethen, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, 1,2-Dibromethan, Tetrachlorethen, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Tribrommethan und 1,4-Dichlorbenzen zeigen gute Übereinstimmungen im Rahmen der Reproduzierbarkeiten. Die anderen Verbindungen ergeben schlechtere Werte, da bei diesem Versuch für einige Substanzen der Einsatzbereich des ECD überschritten wurde, darunter 1,1,1-Trichlorethen und Tetrachlormethan auf Säulenkombination 2. Einige Substanzen werden auf einer der beiden Säulen von einer anderen Verbindung überlagert (z.B. 1,3-Dichlorpropan von Alkylnitrat auf der Säulenkombination 2 und 1,1,2,2-Tetrachlorethan von Alkylnitrat auf der Säulenkombination 3). Einige höhersiedende Substanzen (ab 1,4-Dichlorbenzen) gelangten durch das Verstopfen der Säulenkombination 2 am Ende der Thermodesorption der Probe nicht mehr quantitativ auf die Säule.

Tab. 7: Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre. Ergebnisse der Analyse einer Doppelluftprobe auf den Kapillarsäulenkombinationen 2 und 3.

Substanzen (Nummer)	Säulenkombination 2	Säulenkombination 3
geordnet nach Retentionszeit auf Säulenkombination 2	ng/m ³	ng/m ³
Trichlormethan (25)	123,7	115,9
1,2-Dichlorethan (29)	62,4	70,9
1,1,1-Trichlorethan (30)	362	588
Tetrachlormethan (34)	181	317
Dibrommethan (38)	11,8	11,5
Trichlorethen (40)	77,9	76,1
Bromdichlormethan (41)	1,6	2,0
1,3-Dichlorpropan (59)	3,4	–
Dibromchlormethan (62)	1,7	1,9
1,2-Dibromethan (64)	0,8	0,6
Tetrachlorethen (65)	218,1	212,3
1,1,1,2-Tetrachlorethan (70)	2,0	1,6
Tribrommethan (73)	11,7	13,1
1,1,2,2-Tetrachlormethan (77)	0,6	5,4
1,4-Dichlorbenzen (90)	17	22
1,2,4-Trichlorbenzen (100)	0,5	1,2
1,2,3-Trichlorbenzen (101)	0,9	6,3
Hexachlorbutadien (102)	0,2	0,6

3.7 Zusammenfassung der Leistungsfähigkeit der angewendeten Methode zur Bestimmung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Eine große Zahl verschiedener Faktoren beeinflusst die Qualität der vorgestellten Methode zur Qualifizierung und Quantifizierung organischer, unpolarer ECD-aktiver Verbindungen in Luftproben. Bei sorgfältiger Durchführung von der Probennahmenvorbereitung bis zur Auswertung der Chromatogramme können auf der Säulenkombination 2 unpolare ECD-aktive Verbindungen wie chlorierte, bromierte, jodierte und gemischthalogenierte Verbindungen sowie Alkylnitrate im Siedepunktsbereich von 20°C bis 220°C befriedigend getrennt und qualifiziert werden. Die erreichbaren Blindwerte des Systems sind sehr gut, und Artefakte können leicht erkannt werden. Die Quantifizierung aller Spurenverbindungen des gesamten Siedepunktsbereichs von 20°C bis 220°C in Außenluftproben ist trotz Beachtung aller Störmöglichkeiten in einem Analysenlauf nicht durchführbar. Begrenzungsfaktoren sind unter anderem:

- zu geringe Retentionsvolumina der Adsorbentien für leichtflüchtige Verbindungen,
- Wasseransammlung auf dem Adsorbens,

- Labilität mancher Verbindungen (z.B. Alkylnitrate) auf dem Adsorbens,
- Durchbruch der leichtflüchtigen Substanzen durch die Kühlfallen des Thermodesorptionsgerätes,
- Blindwerte von sehr leichtflüchtigen ECD-aktiven Verbindungen (z.B. Freonen) im gaschromatographischen System,
- unter der Nachweisgrenze liegende Konzentrationen einiger Verbindungen,
- oberhalb des Einsatzbereiches des Detektors liegende Konzentrationen einiger Verbindungen,
- Verlust der schwererflüchtigen Verbindungen durch Einsatz eines Trockenmittels oder durch Verstopfen der 2. Kühlfalle vor der vollständigen Desorption der Probe,
- Unvollständige Trennung der Verbindungen auf der Kapillarsäule.

Nur wenn das Augenmerk auf bestimmte Siedebereiche, Substanzen und Konzentrationsbereiche gerichtet wird, ist eine zuverlässige Quantifizierung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in Außenluftproben mit dieser Methode zu erreichen. Das Hauptaugenmerk wurde in dieser Arbeit auf die Quantifizierung einiger chlorierter, bromierter und gemischthalogener Verbindungen (Siedepunktsbereich: 60°C bis 150°C) gelegt, die im unteren ng/m³ Konzentrationsbereich (0,1 ng/m³ bis 1000 ng/m³) in der Luft vorliegen. Ihre Identifizierung und Quantifizierung auf der Säulenkombination 2 wurde durch die Säulenkombination 3 unterstützt. Die Verbindungen, die quantifiziert wurden, sind in Abb.13 mit Pfeilen markiert.

Es waren dies die Verbindungen 1,2-Dichlorethan (29), Dibrommethan (38), Trichlorethen (40), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64), Tetrachlorethen (65) und Tribrommethan (73). Die Fehler der Gehaltsbestimmungen in Luftproben lagen zwischen 3 % und 40 % (mittlere Genauigkeit 15-20 %).

Zusätzlich wurden andere Verbindungen in den Luftproben quantifiziert, deren Fehler zwischen 4 und 60 % (mittlere Genauigkeit 30-35 %) lagen. Es waren darunter die Verbindungen Bromchlormethan (23), Trichlormethan (25), cis-1,3-Dichlorpropen (48), trans-1,3-Dichlorpropen (53), 1,1,2-Trichlorethan (55), 1,1,1,2-Tetrachlorethan (70), 1,1,2,2-Tetrachlorethan + Dijodmethan (77+78: Doppelpeak), 1,2,3-Trichlorpropan + 1,3-Dibrom-1-propen (79+80: Doppelpeak), 1,3-Dichlorbenzen (90), 1,4-Dichlorbenzen (91), 1,2,4-Trichlorbenzen (100), 1,2,3-Trichlorbenzen (101) und Hexachlorbutadien (102). Bei der Auswertung wurden nur Daten berücksichtigt, deren Fehler kleiner als 30 % war.

Die quantitative Bestimmung der anderen in den Luftproben identifizierten ECD-aktiven Verbindungen im Siedepunktsbereich von 60 bis 220°C ist mit diesem System ebenfalls möglich, entfiel jedoch im Rahmen dieser Arbeit. Die Muster der Chromatogramme des FID geben gute Hinweise auf den Gesamtcharakter der untersuchten Luftprobe. Die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe wurde nicht durchgeführt. Die Quantifizierung sehr leichtflüchtiger Komponenten (Sdp. < 60°C) war mit diesem System nicht möglich.

4 Übersicht über die Probennahmekampagnen

Im Laufe zweier Jahre sollten Meßkampagnen durchgeführt werden, die das Vorkommen der halogenierten Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre über den regional so unterschiedlich charakterisierten und witterungsunbeständigen Gebieten von Nord- und Ostsee beschreiben. Dazu wurden verschiedene Meßkampagnen in und an Nord- und Ostsee und in der Arktis durchgeführt. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die Meteorologie der Probennahmegebiete gegeben werden. Abbildungen zu den Probennahmegebieten finden sich bei der Beschreibung der durchgeführten Probennahmekampagnen.

4.1 Meteorologie der Probennahmegebiete

Nordsee

Das Windregime der Nordsee wird im wesentlichen von den mittleren Luftdruckdifferenzen zwischen dem Nordatlantik und dem europäischen Kontinent bestimmt. Tiefdruckgebiete, die entlang den Luftmassenfronten zwischen Polarluft und subtropischer Luft entstehen, sind mit der Westwinddrift gekoppelt und verlaufen von West nach Ost. Sie finden sich gehäuft im Herbst und Winter und sind oft mit südwestlichen und südlichen Winden verbunden. Im Frühjahr und Herbst verschieben sich die Tiefdruckgebiete über der Nordsee, was das gehäufte Auftreten von Herbst- und Frühjahrsstürmen erklärt. Nordwestliche und nördliche Winde sowie Ostwindlagen treten gehäuft im Frühsommer und Sommer, teilweise auch im Spätwinter auf (DHL, 1991). Insbesondere süd- und nordöstliche Windrichtungen weisen geringere Windgeschwindigkeiten auf. Die Angabe einer mittleren Windrichtung ist nicht sehr sinnvoll, da die Winde im allgemeinen sehr unbeständig sind (Beständigkeit ca. 25 %, zum Vergleich: Passatregion 90 %), jedoch werden zu bestimmten Jahreszeiten bevorzugte Windrichtungen vorgefunden (Anhang 2, Abb. A2.5). Neben den vorherrschenden westlichen Windrichtungen besitzen östliche Winde ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Anteil am mittleren Transportgeschehen, das jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt. An den Küsten können deutliche Abweichungen von den Luftströmungen, wie sie aufgrund der großräumigen Luftdruckverteilung zu erwarten sind, auftreten. Die Abweichung hängt von den jeweiligen orographischen Verhältnissen und dem Einfluß der Land-See-Windzirkulation, die sich besonders bei windschwachem wolkenlosen Sommerwetter entwickelt, ab. Im allgemeinen entsprechen die Windrichtungen an freiliegenden Küsten denen auf See, jedoch ist der Wind häufig schwächer. Niederschläge fallen in allen Monaten.

Luftmassen polaren Ursprungs gelangen meist aus Nordwesten nach Mitteleuropa, Luftmassen kontinentalen Ursprungs erreichen das Gebiet aus Osten und Süden.

In der Nordsee findet ein fast ungehinderter Wasseraustausch mit dem Wasser des atlantischen Ozeans statt. Einige große Flüsse bringen Süßwasser in die Nordsee, was lokal zu einer Aussüßung des Meerwassers führt.

Die mittleren Temperaturen der Luft und des Wassers über der Nordsee schwanken zwischen 2 und 17°C. Die Temperaturdifferenz Luft-Wasser ist von März-Juli meist positiv (stabile atmosphärische Schichtung), in den meisten Seegebieten der Nordsee sonst negativ, was eine Tendenz zur Labilisierung und damit guten Durchmischung der darüberliegenden Luftschichten bedeutet (Anhang 2, Abb. A2.6).

Ostsee

In der Ostsee sind die Winde ebenso unbeständig wie über der Nordsee, die durchschnittlichen Windgeschwindigkeiten sind jedoch geringer. In den westlichen Teilen der Ostsee kommen die Winde vorwiegend aus Westen, im östlichen und nördlichen Teil der Ostsee wehen die Winde am häufigsten aus Südwest (Anhang 2, Abb. A2.7,9). Das westliche Gebiet der Ostsee ist ähnlich wie das Nordsee-Gebiet überwiegend maritim bestimmt und gekennzeichnet durch verhältnismäßig schwache Jahresgänge der Temperatur. Der Festlandseinfluß nimmt nach Norden hin zu, was sich besonders durch ausgeprägtere Winter bemerkbar macht. Der Jahresgang der Luft- und Wassertemperatur ist durch den Kontinentaleinfluß größer als über der Nordsee (Anhang 2: Abb.A2.7). Die Ostsee ist ein fast abgeschlossenes System mit nur geringen Strömungsgeschwindigkeiten und geringem Wasseraustausch, zudem besitzt sie einen hohen Flußwasseranteil, wodurch ihr Salzgehalt nach Osten hin abnimmt. Sie besitzt eine geringe Wärmekapazität und friert in großen Teilen in den Wintermonaten zu. Die Temperatur-Differenz zwischen Luft und Meerwasser ist in allen Seegebieten von April bis Juli positiv (stabile Verhältnisse) und von September bis März negativ (labile Verhältnisse) (DHI, 1989).

Arktis

Das Klima der Arktis wird im wesentlichen durch das sibirische Hochdruckgebiet (sehr ausgeprägt im Winter) sowie die Tiefdruckgebiete bei Island und den Aleuten bestimmt. Dadurch wird besonders im Winter trockene eurasische Festlandsluft aus Ost bis Südwest in das Gebiet transportiert und macht den größten Transport von anthropogen belasteter Luft in die Arktis aus. Nordamerikanische Festlandsluft gelangt über den nordatlantischen Ozean als stets feuchte und milde Luft mit teilweise stürmischen Winden aus Südwest bis West in das Gebiet. Als Hauptquelle für anthropogene Kontamination werden mittlerweile die osteuropäischen Staaten und industrialisierte Gebiete Rußlands und der Arktis selbst (z.B. Murmansk) angenommen (Khalil & Rasmussen, 1993). Das Fehlen von Niederschlag und die schlechte vertikale Durchmischung aufgrund der stabilen Schichtung und der relativ glatten Oberfläche führen dazu, daß anthropogene Kontaminanten in der arktischen Luftmasse im Vergleich zu allen anderen globalen Luftmassen die längsten Aufenthaltszeiten besitzen. Die arktischen Luftmassen gelangen über die nordatlantischen Tiefdruckgebiete wieder in die Westwindzirkulation und damit nach Nord- und Mitteleuropa (Barrie, 1990).

4.2 Probennahmekampagnen

Eine Reihe unterschiedlich charakterisierter Küstengebiete wurde zu einem Zeitpunkt oder über einen längeren Zeitraum beprobt. Auf mehreren Seereisen wurde die Regionalverteilung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe zu verschiedenen Jahreszeiten und unter unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen über den europäischen Randmeeren untersucht. Im arktischen Ozean, einem Gebiet mit geringer anthropogener Belastung, wurden Luftprobennahmen zu Vergleichszwecken durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde die Luft, die keinen direkten marinen Einfluß aufweist, aus kontinentalen Gebieten ebenfalls untersucht.

Während der Probennahmekampagnen wurde ein qualitativ und quantitativ wertvoller Datensatz erhalten, der es durch Vergleich der Proben aus meteorologisch, regional und saisonal unterschiedlich charakterisierten Gebieten ermöglicht, Substanzvorkommen und Konzentrationen aufgrund der verschiedenen Gegebenheiten zu beurteilen.

Die Daten der Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe wurden während der Meßkampagnen durch eine Reihe meteorologischer Begleitparameter (Luftdruck, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur, Luftfeuchte, Globalstrahlung, Wassertemperatur, Mischungshöhe) ergänzt, die entweder von Schiffsinstrumenten oder von Landmeßstationen aufgezeichnet wurden. Die Begleitparameter wurden über die jeweiligen Probenzeiträume gemittelt. Während einiger Experimente wurden die Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen im Meerwasser bestimmt (Kuß, 1993).

Folgende Probennahmekampagnen wurden durchgeführt:

1. November 1990 - August 1991: Kieler Förde und Bucht

(ortsgebundene Probennahme) Kieler Leuchtturm, FS Alkor, Fördeufer
(Daten: Anhang 3, Tab. A3.1)

2. März - April 1991: Nord- und Ostsee '91

(mobile Probennahme) FS Alkor Seereise Nr. 17 (22.3.-11.4.91)
(Daten: Anhang 3, Tab. A3.2), zusätzlich Wasserprobennahme (Kuß, 1993)

3. Juni - August 1991, Juli-April 1992: Sylt, Nordseeküste

(ortsgebundene Probennahme) Sylt, unterschiedliche Orte an der Nordseeküste,
(Daten: Anhang 3, Tab. A3.3)

4. Juli 1991: Schwedische Westküste

(ortsgebundene Probennahme) Halbinsel Särö, Hafen Göteborg
(Daten: Anhang 3, Tab. A3.1)

5. August-September 1991: Arktischer Ozean

(mobile Probennahme) Nordpolüberquerung des schwedischen Eisbrechers Oden
(Daten: Anhang 3, Tab. A3.4)

6. September 1991: Nordsee-Experiment (NOSE)

Lagrangesches Experiment zur Erfassung von Luftmassenveränderungen über der Nordsee, (quasistationäre Probennahme) FS Alkor Seereise Nr. 20 (16.-26.9.91), FS Belgica, Forschungsplattform Nordsee, Sylt (Nordseeküste), Westerhever (Wattenmeer), (Daten: Anhang 3, Tab. A3.5, 6), zusätzlich Wasserprobennahme auf FS Alkor (Kuß, 1993)

7. März 1992: Förde-Experiment

(mobile und ortsgebundene Probennahme) FS Alkor Seereise Nr. 28 (25.-27.3.91)
Leuchtturm Bülk (Kieler Fördeküste) (Daten: Anhang 3, Tab. A3.4)

8. Juli 1992: Ostsee '92

(mobile Probennahme) FS Alkor Seereise Nr. 32 (30.6.-6.7.91)
(Daten: Anhang 3, Tab. A3.4), zusätzlich Wasserprobennahme (Kuß, 1993)

9. Mai/ August 1992: Kontinent

(ortsgebundene Probennahme) ländliche Gegend (NRW), Luftprobenindustrialgebiet
(Bitterfeld/Sachsen) (Daten: Anhang 3, Tab. A3.1)

Vorkommen und Herkunft leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe und anderer organischer Verbindungen über den nordeuropäischen Randmeeren

Durch den Einsatz der hochauflösenden Gaschromatographie war es möglich, die große Anzahl der organischen Komponenten in den Luftproben voneinander zu trennen. Durch die Verwendung vieler Standardverbindungen konnten die meisten ECD-aktiven Peaks in den Luftchromatogrammen identifiziert werden. Luftproben aus unterschiedlich charakterisierten Gebieten und Luftmassen zeigten qualitative und quantitative Unterschiede in ihrer Zusammensetzung, die zur Herkunftsbestimmung und Quellenzuordnung der Verbindungen herangezogen wurden. Durch Literaturstudien und Laborversuche konnten Identität und Herkunft vieler Verbindungen untermauert und zusätzlich beschrieben werden. Zusatzinformationen über den Charakter einer Luftprobe konnten durch die Auswertung der FID-Chromatogramme erhalten werden.

Tab. 8 beinhaltet die qualitativen Ergebnisse der durchgeführten Meßkampagnen. In dieser Aufstellung sind die in allen marinen Luftproben (bis 30 L) mit dem ECD nachgewiesenen größeren Peaks und alle qualitativen Standardsubstanzen berücksichtigt. Die Reihenfolge der Numerierung in Spalte 1 entspricht der Reihenfolge der auf der Säulenkombination 2 eluierenden Peaks. In den Abb. 23 bis 30 sind ECD-Chromatogramme (mit entsprechender Peaknumerierung) und zugehörige FID-Chromatogramme unterschiedlich charakterisierter Luftproben aus verschiedenen Meßkampagnen dargestellt. Alle Abbildungen stellen vollständige Chromatogramme von 0 bis 60 Minuten Laufzeit dar. Ein Anhaltspunkt für die Zuordnung der Verbindungen, die mit dem FID detektiert wurden, bietet die in den Chromatogrammen mit "0" gekennzeichnete Verbindung Toluol (s. Abb. 14).

Ein typisches ECD-Luftchromatogramm (20-30 L) umfaßte 70-80 Peaks, von denen ca. 60 % die gleiche Retentionszeit aufwiesen wie eine der untersuchten Standardverbindungen (Nummern 1-102). In Spalte 2 der Tabelle sind die Namen der Standardverbindungen angegeben. Es wurden weitere Substanzen gefunden (U1-U41), die andere Retentionszeiten besaßen und nicht durch die Standardverbindungen identifiziert werden konnten. Durch Literaturdaten und Laborversuche konnten Hinweise auf die Identitäten bzw. Quellen der unbekannten Verbindungen erhalten werden, die in Spalte 2 in Klammern aufgeführt sind. (C[Nummer]-An) bedeutet, daß es sich bei der Verbindung vermutlich um ein Alkylnitrat handelt, mit der Kohlenstoffkettenlänge [Nummer]; (Alge) bedeutet, daß die Verbindung in der Luft von Makroalgen gefunden wurde, die im Labor untersucht wurden.

In Tab. 8, Spalte 3 sind die Peaks, die ständig in den Luftproben gefunden wurden, mit s (ständig) gekennzeichnet. Das grobe Muster aller Luftchromatogramme ist gleich. Die Peaks der Verbindungen 30 (1,1,1-Trichlorethan), 34 (Tetrachlormethan) und 65 (Tetrachlorethen) besitzen häufig die stärksten Intensitäten in den Luftproben. Weitere der stets in den Luftproben gefundenen Peaks besitzen je nach Herkunft der beprobten Luftmasse und dem regionalen Einfluß des Probenahmeortes unterschiedliche Intensitäten. Zusätzlich zu den stets beobachteten Substanzen wurden in Luftproben häufig (4-30 mal) weitere Peaks gefunden, die teilweise wiederum den Retentionszeiten von Standardverbindungen entsprachen oder zusätzlich auftraten. Diese Peaks sind in der Tabelle mit m (mehrfach) gekennzeichnet. Standardverbindungen, die nie in den Luftproben beobachtet wurden, sind mit n gekennzeichnet.

Tab. 8: ECD-aktive Substanzen in der Atmosphäre. Identifizierung, Bestand und Herkunft. Spalte 1: Numerierung, entsprechend der Elutionsreihenfolge der Peaks auf der Säulenkombination 2; Spalte 2: Identität; Spalte 3: Vorkommen in Luftproben (s: ständig, m: mehrfach, n: nie); Spalte 4: Quelle (a: anthropogen, b: biogen, c: atmosphärenchemisch, k: Kontamination).

Nummer	ECD-aktive Substanzen	3	4
1	2-Brom-1,1,1-trifluorethan	m	a
2, 3	Dibromdifluormethan, Trichlorfluormethan	s	a
4, 5	2-Chlorpropan, Jodmethan	s	b
6	Bromethan	m	a b
7	Dichlormethan	s	a
8	1,1,1-Trichlortrifluorethan	s	a
9, 10	1,1-Dichlorethen, 3-Chlor-1-propen	m	a
11, 12	1,2-Dibromtetrafluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan	s	a
13	1-Chlorpropan	m	a
14	trans-1,2-Dichlorethen	m	a
15, 16 + U	DL-2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, 2-Brom-1-propen (+ C2-AN)	m	a c
17	1,1-Dichlorethan	m	a
18	2-Brompropan	m	b
U1	(Alge)	s	a b
19, 20, 21, 22	1-Brom-1-propen (cis+trans), cis-1,2-Dichlorethen, Jodethen, 3-Brom-1-propen	s	a b
23	Bromchlormethan	s	a b
24	2,2-Dichlorpropan	n	
25	Trichlormethan	s	a c
26 + U	2-Brom-2-methylpropan (+ C3-AN)	s	b c
27, 28	1-Brompropan, 1-Chlor-2-methyl-1-propen	m	b
29	1,2-Dichlorethan	s	a
30	1,1,1-Trichlorethan	s	a
31	1-Chlorbutan	m	a
32	1,1-Dichlor-1-propen	m	a
33	1-Chlor-2-buten	n	
34	Tetrachlormethan	s	a
35	2-Jodpropan	m	b
36	Chlordibromfluormethan	s	a
U2	(C3-AN)	s	a b c
U3	(C3-AN)	s	c
37	1-Brom-2-methylpropan	m	b
38	Dibrommethan	s	a b
39	1,2-Dichlorpropan	m	a
U4	(Alge)	m	b
40	Trichlorethan	s	a
41	Bromdichlormethan	s	a b
U5	(C3-AN)	s	c
42	1,2-Dibrom-1,1-difluorethan	s	a
43, 44	2-Jod-2-methylpropan, 1-Jodpropan	s	b
45	Chlorjodmethan	s	b
46 + U	1-Brom-2-chlorethan (+ C3-AN)	s	a b c
U6		s	a b
47	1-Brombutan	m	a b
48	cis-1,3-Dichlorpropan	m	a
49	trans-1,2-Dibromethen	m	b
50, 51	2-Brom-2-methylbutan, 1-Brom-2-buten	m	b
U7	(Alge)	m	b
U8	(Alge)	m	b
52	1-Chlorpentaen	m	a b
53	trans-1,3-Dichlorpropan	m	a
54	Bromtrichlormethan	m	a
55	1,1,2-Trichlorethan	s	a
56	Fluortribrommethan	n	
57	cis-1,2-Dibromethen	m	b
58	2-Brom-1-chlorpropan	m	b
59 + U	1,3-Dichlorpropan (+ C4-AN)	s	a c
60	2-Jodbutan	m	b
U9		m	a
61	1-Jod-2-methylpropan	m	b
62	Dibromchlormethan	s	a b
U10		m	a
U11	(Alge)	m	b
63	1-Brom-3-methylpropan	m	b
64	1,2-Dibromethan	s	a b
65	Tetrachlorethan	s	a
66	1-Jodbutan	m	b
U12	(C4-AN)	s	c
67	1,1-Dibrompropan	m	b

68	1-Brompentaen	m	b
U13	(C5-AN) (Alge)	m	b c
69	Chlorbenzol	m	a
U14	(C5-AN)	m	c
70	1,1,1,2-Tetrachlorethan	s	a
U15	(C5-AN)	m	c
71	1-Brom-3-chlorpropan	m	b
U16	(C5-AN)	m	c
U17	(C5-AN)	m	c
72	2,3-Dibrompropan	n	
U18	(C5-AN)	s	c
U19	(C5-AN)	s	b c k
73	Tribrommethan	s	a b
U20	(C5-AN)	m	c
U21	(C5-AN)	m	c
74	3-Brom-1-propanol	n	
75	1,4-Dichlor-2-buten (cis)	n	
U22	(C5-AN) (+ Kontamination)	m	c k
76	1,4-Dichlorbutan	m	a
U23	(C5-AN) (Alge)	m	b c
77, 78	1,1,2,2-Tetrachlorethan, Diodmethan	s	b
79, 80	1,3-Dibrom-1-propen, 1,2,3-Trichlorpropan	m	b
81	1,4-Dichlor-2-buten (trans)	n	
82 + U	2,3-Dibrombutan (meso) (+ C6-AN)	s	b c
83 + U	1-Jodpentaen (+ C6-AN)	s	b c
84	Brombenzen	n	
85	1-Bromhexan	m	b
86	1,3-Dibrompropan	m	b
87	2,3-Dibrombutan (dl)	m	b
U24	(C6-AN) (+ Kontamination)	s	c k
88	1-Chlor-3-jodpropan	m	b
U25	(C6-AN)	s	c
U26	(Alge)	s	b
U27	(C6-AN)	s	c
89	1-Brom-4-chlorbutan	m	b
U28	(Alge)	m	b
U29	Kontamination	s	k
U30	(Alge)	m	b
U31	(Alge)	m	b
90	1,3-Dichlorbenzen	m	a
U32	(Alge)	m	b
91	1,4-Dichlorbenzen	m	a
U33	(Alge)	m	b
U34	(C7-AN)	m	c
92 + U	1,2-Dichlorbenzen (+ Kontamination)	m	a c k
U35	(C7-AN)	m	c
U36	(C7-AN)	m	c
93	1,2-Dibrom-3-chlorpropan	m	b
94	1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan (meso)	n	
95 + U	1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan (dl) (+ C7-AN)	s	b c
U37	(C7-AN)	m	c
96	1-Brom-5-chlorpentaen	m	b
97	1,3-Diodpropan	m	b
98, 99 + U	1,1,2,2-Tetrabromethan, 1,2,3-Tribrompropan (+ Kontamination)	s	b c k
U38	(C7-AN)	m	c
100	1,2,4-Trichlorbenzol	m	a
U39	(C7-AN) (Alge)	m	b c
101	1,2,3-Trichlorbenzol	m	a
U40	(Alge)	m	b
102	Hexachlorbutadien (+ Kontamination)	s	a k

Rz	Nummer	ECD-aktive Substanzen
7,008	2,3	Dibromdifluormethan, Trichlorfluormethan
8,057	4,5	2-Chlorpropan, Jodmethan
8,144	6	Bromethan
8,590	7	Dichlormethan
8,742	8	1,1,1-Trichlortrifluorethan
8,794	9, 10	1,1-Dichlorethen, 3-Chlor-1-propen
9,008	11, 12	1,2-Dibromtetrafluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan
10,274	15,16 + U	DL-2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, 2-Brom-1-propen + unbekannte Substanz
11,741	U1	unbekannt (C2-nitrat ^a)
13,379	19, 20, 21,	cis-1,2-Dichlorethen, 1-Brom-1-propen, Jodethan,
	22	3-Brom-1-propen
13,577	23	Bromchlormethan
13,979	25	Trichlormethan
14,420	26 + U	2-Brom-2-methylpropan + unbekannte Substanz (CHBrF ₂ , C2-Alkylinitrat ^a)
16,105	29	1,2-Dichlorethan
16,409	30	1,1,1-Trichlorethan
18,069	34	Tetrachlormethan
18,711	36	Chlordibromfluormethan
18,945	U2	unbekannte Substanz
19,275	U3	unbekannte Substanz (Isopropylnitrat ^a)
20,521	38	Dibromethan
21,075	40	Trichlorethan
21,274	41	Bromdichlormethan
21,700	U6	unbekannte Substanz (n-Propylnitrat ^a)
21,950	42	1,2-Dibrom-1,1-difluorethan
22,210	43, 44	1-Jodpropan, 2-Jod-2-methylpropan
22,300	45	Chlorjodmethan
22,708	46 + U	1-Brom-2-chlorethan + unbekannte Substanz
23,597	U	unbekannte Substanz
26,548	54	Bromtrichlormethan
26,590	55	1,1,2-Trichlorethan
27,560	59 + U	1,3-Dichlorpropan + unbekannte Substanz (2- Butylnitrat, Isobutylnitrat ^a)
28,174	61	1-Jod-2-methylpropan
28,706	62	Dibromchlormethan
29,007	U11	unbekannte Substanz
29,107	63	1-Brom-3-methylpropan
29,450	64	1,2-Dibromethan
30,756	66	Tetrachlorethen
31,176	U12	unbekannte Substanz (n-Butylnitrat ^a)
33,293	U14	unbekannte Substanz (n-Isopentylnitrat ^a)
33,393	70	1,1,1,2-Tetrachlorethan
34,209	U16	unbekannte Substanz (C5-Nitrat ^a)
34,709	U17	unbekannte Substanz (3-Pentylnitrat ^a)
35,009	U18	unbekannte Substanz (2-Pentylnitrat ^a)
35,424	U19	unbekannte Substanz (Hydroxypropylnitrat ^a)
35,775	73	Tribrommethan
36,077	U20	unbekannte Substanz (n-Isopentylnitrat ^a)
36,493	U21	unbekannte Substanz (C5-Nitrat ^a)
36,875	U22	unbekannte Substanz (C5-Nitrat ^a)
37,367	U23	unbekannte Substanz (C5-Nitrat ^a)
37,685	77, 78	1,1,2,2-Tetrachlorethan, Dijodmethan
38,153	79, 80	1,2,3-Trichlorpropan, 1,3-Dibrom-1-propen
38,940	82 + U	2,3-Dibrombutan (meso) + unbekannte Substanz (C6- Nitrat ^a)
39,340	83 + U	1-Jodpenta + unbekannte Substanz (C6-Nitrat ^a)
41,045	86	1-Chlor-3-Jodpropan
41,297	U25	unbekannte Substanz (C6-Nitrat ^a)
42,075	U26	unbekannte Substanz (C6-Nitrat ^a)
42,192	U27	unbekannte Substanz (C6-Nitrat ^a)
42,841	88	1-Brom-4-chlorbutan
43,502	U28	Verunreinigung
45,096	91	1,4-Dichlorbenzen
45,551	U33	unbekannte Substanz (C7-Nitrat ^a)
46,315	U34	unbekannte Substanz (C7-Nitrat ^a)
46,525	92 + U	1,2-Dichlorbenzen + unbekannte Substanz (C7- Nitrat ^a)
48,910	96 + U	DL-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan + unbekannte Substanz (C7-Nitrat ^a)
49,394	U37	unbekannte Substanz (C7-Nitrat ^a)
52,209	98,99 + U	1,1,2,2-Tetrabromethan, 1,2,3-Tribrompropan
52,975	U38	unbekannte Substanz
53,127	100	1,2,4-Trichlorbenzen
54,068	U39	unbekannte Substanz
54,517	101	1,2,3-Trichlorbenzol
54,570	U40	unbekannte Substanz
54,906	102	Hexachlorbutadien
55,091	U41	unbekannte Substanz

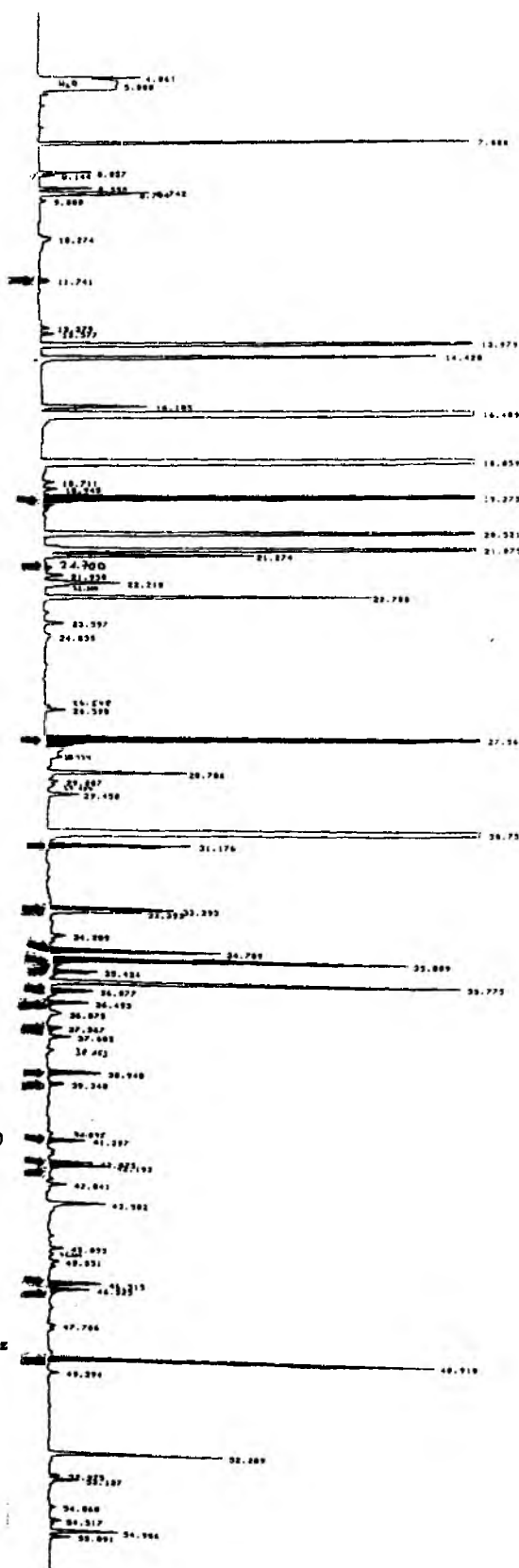


Abb. 21: ECD-Chromatogramm einer Luftprobe. Die schwarz markierten und mit Pfeilen gekennzeichneten Peaks entsprechen den von Atlas (1991) identifizierten Alkylinitraten (AN). Säulenkombination 2.

Manche Peaks waren vorrangig in bestimmten Luftproben vorhanden, und viele zeigten ein korreliertes Verhalten, das heißt, daß ihre Intensitäten relativ zu anderen Peaks gleichzeitig zunahmen. Diese Beobachtungen, die Beurteilung des Luftprobencharakters (z.B. industriell oder städtisch kontaminiert, biogen beeinflusst, aus entlegenen Gebieten stammend), Erkenntnisse aus der Literatur sowie einige Laborversuche, die im Text an entsprechender Stelle erläutert werden, führten zur Einteilung der Peaks in drei Gruppen. Ihren Quellen entsprechend sind die Verbindungen in Spalte 4 mit a (anthropogen), b (biogen) und c (atmosphärenchemisch) bezeichnet. Einige Peaks traten manchmal als Kontaminanten auf und sind in Spalte 4 mit k gekennzeichnet. Die qualitativen Beobachtungen auf der Säulenkombination 2 in den unterschiedlich charakterisierten Luftproben ergeben eine hohe Wahrscheinlichkeit bei der Zuordnung der Verbindungen, die teilweise durch die Untersuchungen auf der Säulenkombination 3 bestätigt werden konnten. Durch die Zuordnungen können die komplexen Zusammensetzungen unterschiedlich charakterisierter Luftproben über und an den nordeuropäischen Randmeeren vereinfacht und umfassend beschrieben werden.

5.1 Verbindungen anthropogener Quellen in den Luftproben (Gruppe a)

Die Verbindungen, die in Spalte 4 der Tab. 8 mit a (anthropogene Quellen) gekennzeichnet sind, fanden sich mit wechselnden Intensitäten vorrangig in anthropogen beeinflussten Gebieten. Beispiele dafür sind die Hafenluft von Göteborg und Kiel (Abb. 24a), Luft aus Gebieten der Ostsee im Frühjahr, zum Beispiel der nördlichen Ostsee bei südwestlichen Winden (Abb. 24c), im Frühjahr der Elbmündung bei Südostwind, Luft über der Sylter Küste im Sommer (Abb. 26a) und im Herbst über Westerhever. Diese Proben stammen alle aus relativ frisch (< 5 h) durch Städte anthropogen kontaminierten Luftmassen. In den Proben, in denen die Peaks vermehrt und intensiver auftraten, nahm u.a. Peak 40 (Trichlorethen) stets sehr stark an Intensität zu. Die Verbindung kann als eine Indikatorsubstanz für eine frische Kontamination angesehen werden. Sie besitzt eine kurze Lebenszeit von 10 Tagen und ist in gealterten Luftmassen, die meist aus nordwestlichen Richtungen die Nord- und Ostsee erreichen, kaum mehr vorhanden. Diese Luftmassen zeigen generell ein geringeres Substanzspektrum, und die mit a gekennzeichneten Peaks liegen ebenfalls im allgemeinen in geringerer Anzahl und Intensität vor (Abb. 25a, 26c, 37a, 28a, 28c).

Die leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen der Gruppe a, bei denen es sich meist um chlorierte Verbindungen handelt, sind zum großen Teil aus der Literatur als anthropogen emittierte Verbindungen bekannt (s. Kap. 2.1.2). Die industriell für verschiedene Zwecke in unterschiedlichen Mengen synthetisierten Substanzen gelangen meist in städtischen oder industrialisierten Gebieten auf verschiedenen Wegen in die Umwelt. Viele der bekannten Verbindungen wurden in Luftproben der Nord- und Ostsee nachgewiesen, zusätzlich konnten mehrere anthropogene Verbindungen in der Atmosphäre der Nord- und Ostsee nachgewiesen werden, von denen bisher keine Atmosphärendaten in der Literatur zu finden waren, so zum Beispiel die Verbindungen 1-Chlorbutan (31), 1,1-Dichlor-1-propen (32), Bromtrichlormethan (54), 1,4-Dichlorbutan (76) und die Verbindung 1,2-Dibrom-1,1-difluorethan (42), die stark in der Göteborger Hafen- und Kieler Fördeluft gefunden wurde. Auch einige nichtidentifizierte Verbindungen wie die Substanzen U9 und U10, die wiederholt in kontaminierter Sylter Luft und der Elbmündung gefunden wurden, sind eindeutig anthropogenen Ursprungs.

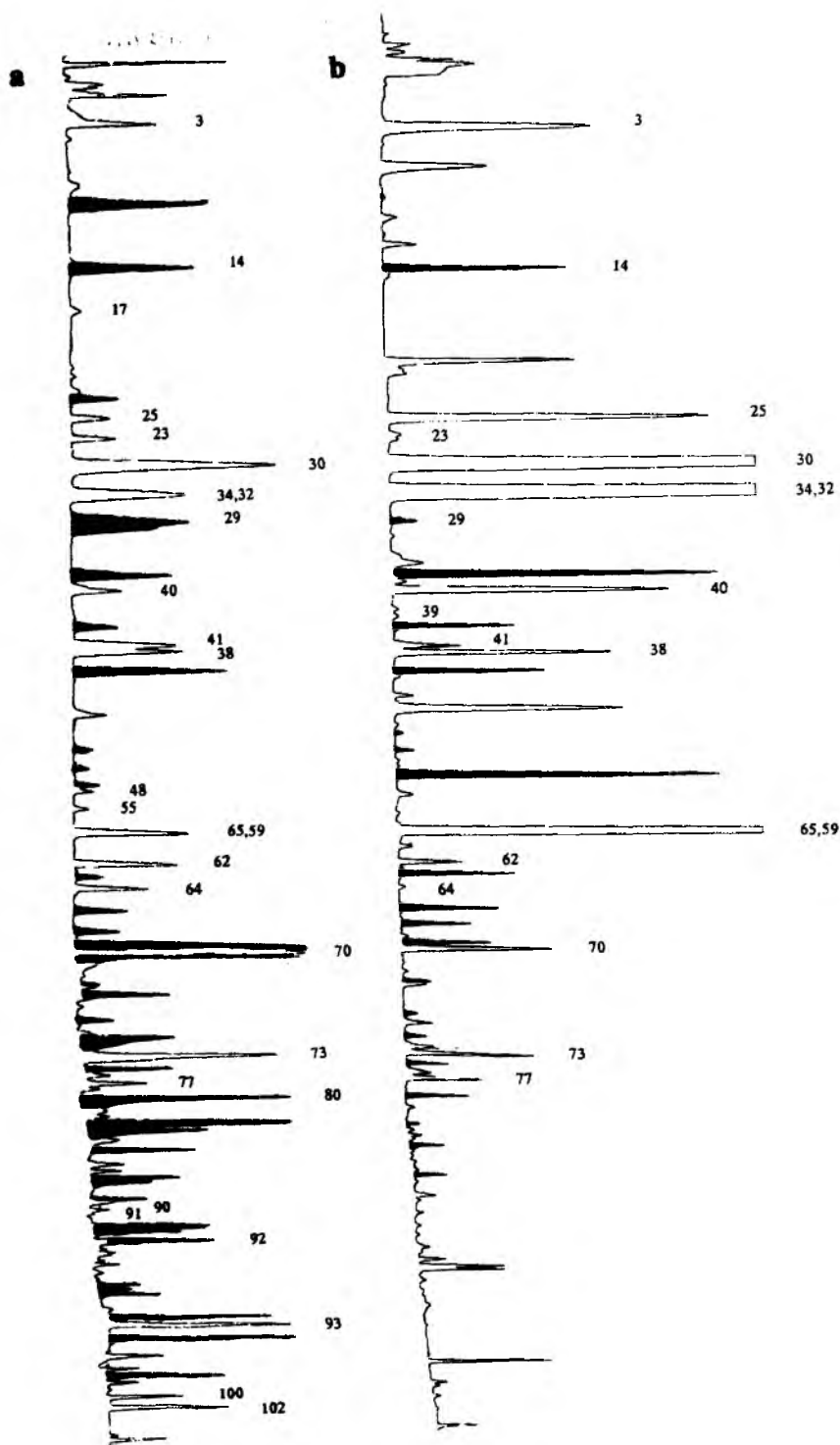


Abb. 22: a) Während des Alkylnitratversuches (s. 3.4.1) entstandene ECD-aktive Verbindungen (schwarz markierte Peaks), hier zusammen mit leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (100 pg quan. Standard) injiziert. b) ECD-Chromatogramm einer Luftprobe. Schwarz markierte Peaks entsprechen den ECD-aktiven Verbindungen des Alkylnitratversuches der Abb. a. Säulenkombination 3, Numerierung der Peaks (Tab. 8).

5.2 Atmosphärenchemisch erzeugte Verbindungen, Alkylnitrate (Gruppe c)

Eine weitere Gruppe von Peaks deren Intensität mit zunehmender anthropogener Kontamination der untersuchten Luftmasse ebenfalls stärker wurde, wurde in Spalte 4 der Tab. 8 mit c bezeichnet. Diese Verbindungen unterschieden sich von denen der Gruppe a dadurch, daß ihre Intensitäten sehr deutlich miteinander korrelierten. Darunter fielen viele der in den Luftproben detektierten unbekannten Verbindungen, die in der Tabelle mit U bezeichnet sind. Sie wurden in kontaminierten Luftproben des Frühjahres über der gesamten Ostsee (Abb. 24a, 24c, 25a), besonders der nördlichen Ostsee (Abb. 29c) und teilweise im Sommer in anthropogen frisch beeinflussten Luftmassen auf Sylt (Abb. 26a) über der Kieler Förde sowie in dem industriell belasteten Gebiet Bitterfeld im Sommer nachgewiesen. Diese Substanzen sind in den Luftproben von Nord- und Ostsee meist mit geringen Intensitäten enthalten (Abb. 25c, 26c, 27a, 27c). In gealterten Luftmassen (nordatlantische Reinluft) im Herbst über der Nordsee und über dem arktischen Ozean fehlen sie fast vollständig (Abb. 28a, 28c).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob die unbekannten ECD-aktiven Verbindungen, die häufig besonders stark in Luftproben mit hohem Kohlenwasserstoffgehalt (frisch kontaminiert, s.u.) auftraten, der Substanzklasse der Alkylnitrate (s. Kap. 2.1.5) zuzuordnen sind. Dazu wurden zum einen die Peaks der von Atlas & Schauffler (1991) mit einer dickbelegten unpolaren Kapillarsäule getrennten ECD-aktiven Verbindungen mit den Peaks kontaminierter Luftproben der Säulenkombination 2 verglichen. Die Elutionsreihenfolgen der Trennsäulen sind sehr ähnlich, wie ein Vergleich der relativen Retentionszeiten halogenierter Kohlenwasserstoffe zeigte. Es ergab sich eine große Übereinstimmung zwischen den Alkylnitratidentifizierungen von Atlas & Schauffler (1991) und den unbekannten Verbindungen in den Luftproben über Nord- und Ostsee (Abb. 21). In Abb. 21 sind die Peaks einer Luftprobe schwarz hervorgehoben, die den Alkylnitraten von Atlas & Schauffler entsprechen.

Zur Überprüfung dieses Ergebnisses wurden Alkylnitrate im Labor hergestellt (s. Kap. 3.4.1). Die Retentionszeiten der während des Experimentes entstandenen Verbindungen wurden mit den Retentionszeiten unbekannter Substanzen in Kieler Stadtluftproben verglichen. Hierbei wurde die Säulenkombination 3 verwendet und es zeigten sich ebenfalls große qualitative Übereinstimmungen. Die Ergebnisse des Experimentes finden sich in den Abb. 22a und 22b. Nicht alle im Laborversuch entstandenen Substanzen fanden sich in den Umgebungsluftproben.

Einige als Alkylnitrate identifizierte Verbindungen besitzen die gleiche Retentionszeit wie eine der halogenierten Standardsubstanzen. So wurde zum Beispiel durch den Vergleich der Säulenkombinationen 2 und 3 festgestellt, daß in Luftproben, die auf der Säulenkombination 2 analysiert wurden, die vermeintlichen großen Mengen der Verbindungen 1-Brom-2-chlorethan (46) und 1,3-Dichlorpropan (59) durch überlagernde Alkylnitrate zustande kamen. Für weitere halogenierte Standardverbindungen wurden Überlagerungen beobachtet, die in der Tab. 8 als "... + U" aufgeführt sind.

Die Ergebnisse der Untersuchungen deuten darauf hin, daß es sich bei einer Vielzahl der in "frisch" kontaminierten Luftmassen über Nord- und Ostsee gefundenen ECD-aktiven Verbindungen tatsächlich wie vermutet um Alkylnitrate handelt. In der Tab. 8 sind in Spalte 2 die Kohlenstoffkettenlängen der Alkylnitrate (z.B. C₆-AN) angegebenen, die bei diesen Retentionszeiten zu erwarten sind.

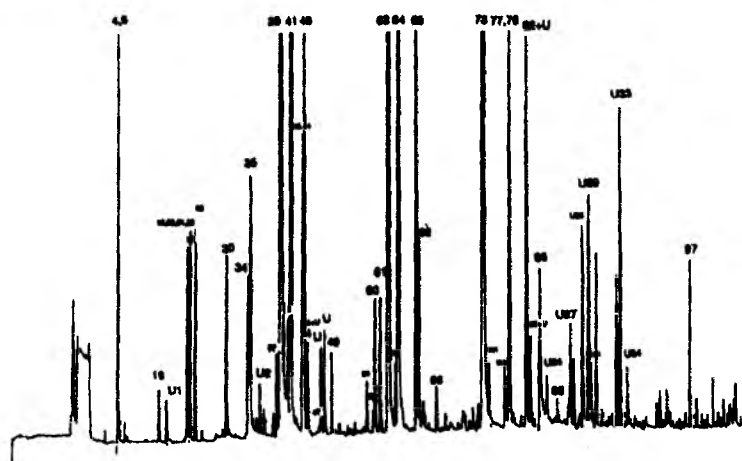


Abb. 23a: ECD-Chromatogramm der Luft über *Fucus vesiculosus*, Säulenkombination 2.

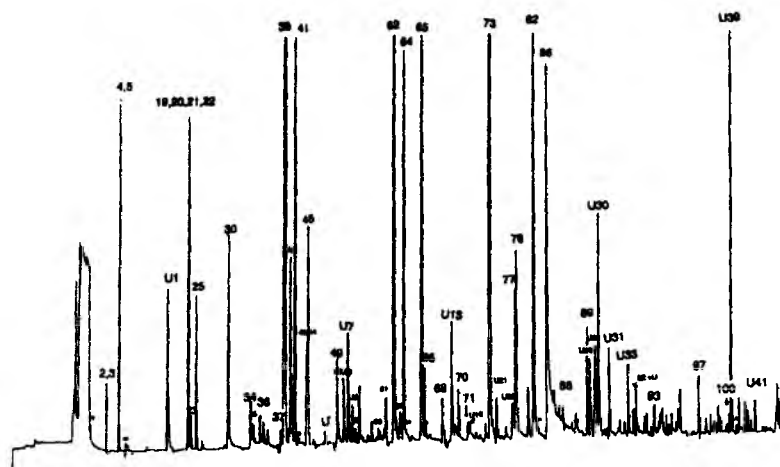


Abb. 23c: ECD-Chromatogramm der Luft über *Rhodomela confervoides*, Säulenkombination 2.



Abb. 23b: FID-Chromatogramm zu Abb. 23a.



Abb. 23d: FID-Chromatogramm zu Abb. 23c.

5.3 Verbindungen biogener und anderer natürlicher Quellen in den Luftproben (Gruppe b)

In Luftproben der Ost- und Nordseeatmosphäre wurden viele ECD-aktive Verbindungen nachgewiesen, die mit den Substanzen anthropogener Quellen und atmosphärenchemisch erzeugten Verbindungen häufig kein korreliertes Verhalten zeigten. In der marinen Atmosphäre wurden diese Verbindungen in besonderem Maße in Luftproben von Küstengebieten und der offenen See gefunden, die mit einer großen Wahrscheinlichkeit durch marine Organismen (Makroalgen an Küstengebieten, Phytoplanktonblüten, Organismen im Wattgebiet, zerfallendes organisches Material an Küstenspülsäumen) beeinflusst wurden. Diese Gruppe von Verbindungen, die in Tab. 8 mit dem Buchstaben b (biogene Quellen) gekennzeichnet wurde, setzt sich im wesentlichen aus bromierten, jodierten (s. Kap. 2.1.1) und einigen unbekannten Verbindungen zusammen.

Umgebungsluftproben mit starken Intensitäten dieser Verbindungen wurden unter anderem an den Küsten Sylts (Abb. 26c), im Herbst in Westerhever und im Frühjahr im Skagerrak (Abb. 24c) sowie vor der schottischen Küste, jedoch auch im Sommer über der offenen Ostsee (Abb. 27c) beobachtet. Einige bromierte Verbindungen der Gruppe b waren stets in den Luftproben der Nord- und Ostsee enthalten wie z.B. Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), Tribrommethan (73), und manche wie z.B. 1-Brom-2-methylpropan (37), 1-Brombutan (47), 1-Brompentan (68) wurden mehrfach in größeren Mengen gefunden. Ein vermehrtes Auftreten der Peaks der Gruppe b in den Luftproben war häufig mit einer relativen Intensitätszunahme des Tribrommethanpeaks (73) verbunden (Abb. 24c, 26c, 27a, 27c). Die jodierten Verbindungen waren manchmal kaum vorhanden, auch wenn bromierte Verbindungen mit starken Intensitäten in Luftproben vorkamen (Abb. 26c), was auf unterschiedliche Quellen hindeutet. Unbekannte Verbindungen wie zum Beispiel Verbindung U11, die unter anderem im Frühjahr verstärkt in Luftproben vor der schottischen Ostküste auftrat und durch einen intensiven Chlorjodmethanpeak (42) und stärkeren Peaks der bromierten Trihalomethane begleitet wurde, wurden ebenfalls dieser Gruppe zugeordnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Labor die Makroalgen umgebende Luft untersucht (s. Kap. 3.4.2). Es sollte festgestellt werden, ob sie halogenierte Verbindungen in die Umgebungsluft entlassen, die in den Umweltluftproben der Nord- und Ostsee zu finden sind, um damit deren biogene Quelle zu bestätigen. Über der Braunalge *Fucus vesiculosus* und der Rotalge *Rhodomela confervoides*, die der Kieler Förde entnommen wurden, wurden in wenigen Litern Luft eine große Anzahl bromierter und jodierter Verbindungen in großen Mengen gefunden (Abb. 23a, 23c). Die Konzentrationen der Verbindungen Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Chlorjodmethan (45), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64), 1-Jodbutan (66) und Tribrommethan (73) in den Algenluftproben waren sehr groß. Die Algen können damit einen Beitrag zum Gehalt dieser Verbindungen in der marinen Atmosphäre der nordeuropäischen Randmeere (Abb. 24-29) beitragen.

In den Algenluftproben wurden biogene Substanzen nachgewiesen, die bisher in der Literatur nicht dokumentiert sind, darunter unter anderem 1-Brom-2-methylpropan (37) und 2-Brom-2-methylbutan (50), weiterhin trans 1,2-Dibrompropen (49), 2-Brom-1-chlorpropan, 1-Jod-2-methylpropan (61), 1-Brom-3-methylpropan (63), 2,3-Dibrombutan (82) sowie 1,3-Dibrompropan (86), 1-Chlor-3-jodpropan (88), 1-Brom-4-chlorbutan (89) und 1,3-Dijodpropan (97) (Abb. 23a, 23c). Die Verbindungen wurden in manchen Proben der marinen Atmosphäre der Nord- und Ostsee ebenfalls nachgewiesen (s. Tab. 8) wie zum Beispiel 1-Brom-3-methylpropan (63) (Abb. 24c, 26a, 27c) und 1,3-Dijodpropan (97) (Abb. 26a).

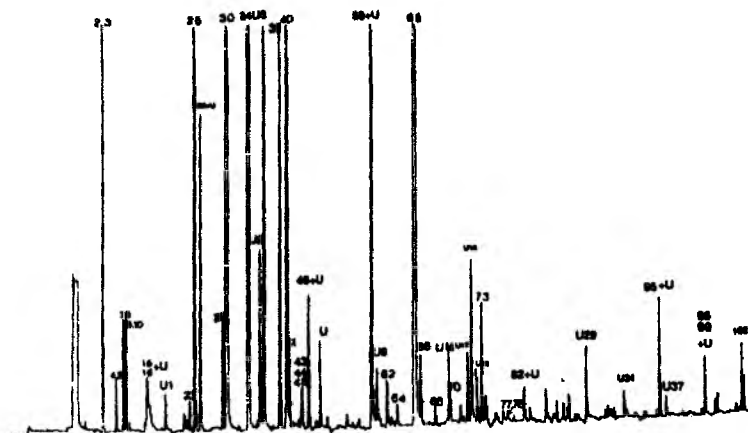


Abb. 24a: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (10 l) - Kieler Förde, Stadteinfluß, (4.4.91, 13:05 UTC, Meßkampagne 2, Probe 14), Säulenkombination 2.

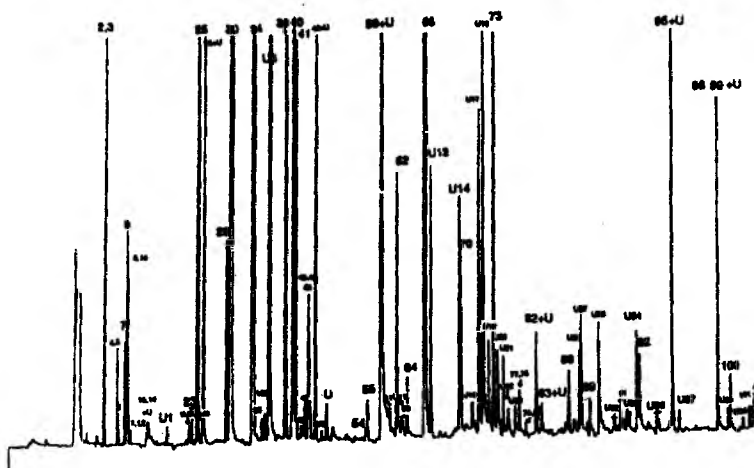


Abb. 24c: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (26 l) - nördliche Ostsee, Küsteneinfluß, (30.3.91, 16:45 UTC, Meßkampagne 2, Probe 10), Säulenkombination 2.

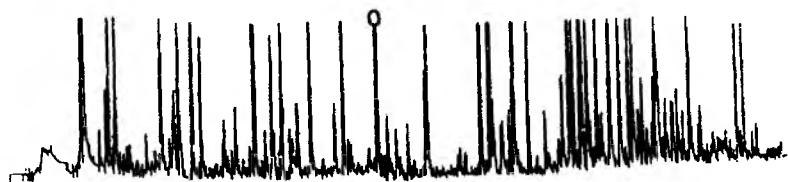


Abb. 24b: FID-Chromatogramm zu Abb. 24a.

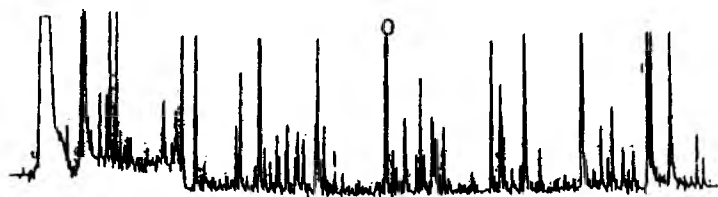


Abb. 24d: FID-Chromatogramm zu Abb. 24c.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in der Atmosphäre von Nord- und Ostsee die in der Literatur als biogen beschriebenen Verbindungen je nach Charakter der Luftprobe in unterschiedlichen Mengen vorhanden sind. Weiterhin wurden eine Reihe biogener bromierter und jodierter C₃ und C₄- Verbindungen nachgewiesen, die in der marinen Umwelt bisher nicht beschrieben wurden.

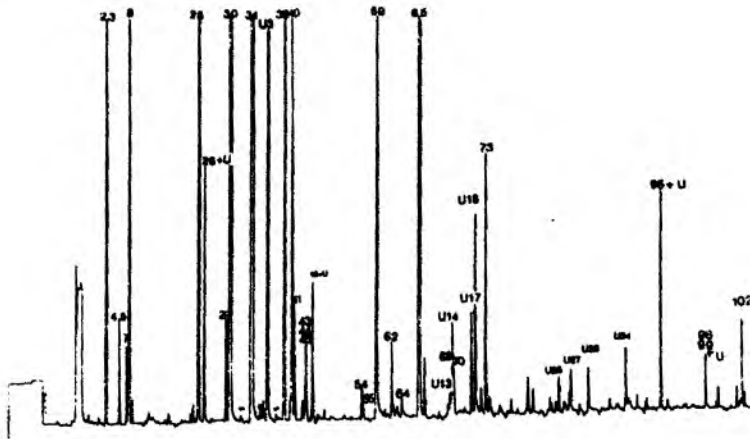
5.4 Verbindungen mit mehreren Quellen in den Luftproben

Viele unterschiedliche Quellen, die grob in drei Quellgruppen unterteilt wurden, tragen zum Gesamtgehalt der marinen Atmosphäre mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen und weiteren ECD-aktiven Verbindungen bei. Für manche Verbindungen ist eine Quellenzuordnung häufig nicht eindeutig, da sie mehrere Quellen besitzen können (s. Kap. 2.1.3). Für mehrere Verbindungen wurde unter Berücksichtigung der Literaturangaben und der Beobachtungen in den Luftproben deutlich, daß sie mehrere Quellen für die Atmosphäre über Nord- und Ostsee besitzen können. In Spalte 4 der Tab. 8 sind die Peaks daher mehreren der Quellgruppen a, b und c zugeordnet.

5.5 Kohlenwasserstoffe in den Luftproben der Nord- und Ostsee

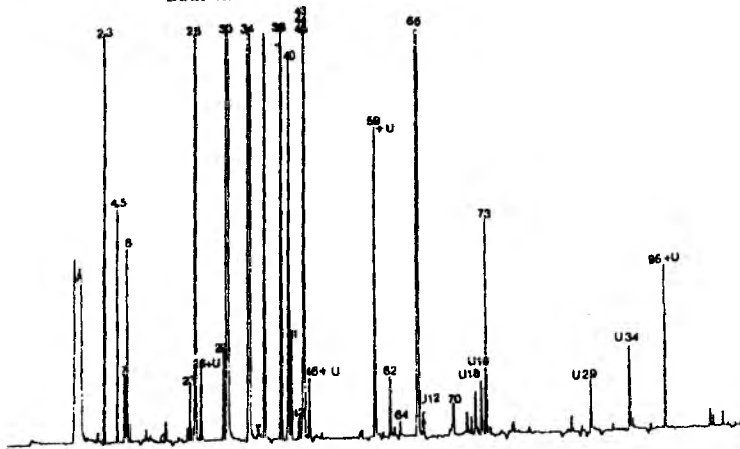
Die mit dem FID in allen Luftproben bestimmten Kohlenwasserstoffe, um die es sich vermutlich bei dem größten Teil der detektierten Verbindungen handelt, werden im folgenden nur in einem Gesamtüberblick diskutiert. Die FID-Chromatogramme geben Aufschluß über den Charakter einer Luftprobe, die im Gebiet der Nord- und Ostsee untersucht wurde. Die größten Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe wurden zu allen Jahreszeiten in der Fördeluft über Kiel (Abb. 24b) und über dem Hafen Göteborg gefunden. Die Muster dieser und anderer industriell kontaminierter Luftproben waren einander sehr ähnlich und zeigten die gleichen vorherrschenden Peaks. Ein Anhaltspunkt für die Zuordnung entsprechend der Qualifizierung im Material- und Methodenteil bietet die in den Chromatogrammen mit "0" gekennzeichnete Verbindung Toluol (Abb. 14). In den Luftproben konnten im wesentlichen verschiedene alkylierte Benzene nachgewiesen werden, die den Hauptanteil der Kohlenwasserstoffe in den Luftproben ausmachen und die vorwiegend durch Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre gelangen (s. Kap. 1.1.4).

Mit zunehmender Entfernung zu den Quellen nahmen die Gesamtkonzentrationen der Verbindungen, die im allgemeinen atmosphärische Lebenszeiten von nur wenigen Stunden besitzen, durch oxidativen Abbau und Verdünnung ab. Die Luftproben der Abb. 24d und 28d (nördliche Ostsee) sind auf dem offenen Meer vom Land und von Kontaminationsquellen weiter entfernt gezogen worden als die städtische Luftprobe der Abb. 24b und zeigen deutlich geringere Kohlenwasserstoffkonzentrationen. Für fortschreitend "photochemisch alternde" und "sauberere" Luftmassen (Abb. 25c, 25d) nehmen die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe weiter ab, bis sie zum Beispiel in arktischer Luft nicht mehr vorhanden sind (Abb. 28d). Diese Luftprobe weist das gleiche FID-Chromatogramm wie eine Durchbruch- bzw. Blankprobe auf.



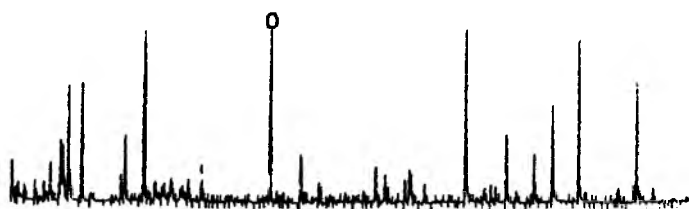
Abh. 25a: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (12,4 l) - mittlere Ostsee, nördliche Winde, (26.3.91, 18:31 UTC, Meßkampagne 2, Probe 3), Säulenkombination 2.

Abh. 25b:

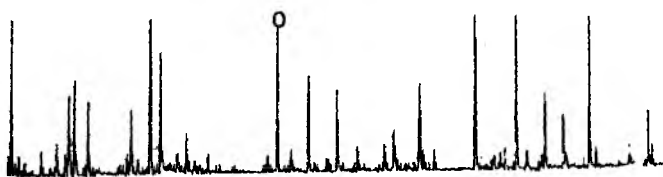


Abh. 25c: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (9 l) - nördliche Nordsee westliche Winde, (7.4.91, 22:45 UTC, Meßkampagne 2, Probe 28), Säulenkombination 2.

Abh. 25d:



FID-Chromatogramm zu Abb. 25a.



FID-Chromatogramm zu Abb. 26c.

Die Luftprobe der Abb. 24d wurde in der Nähe bewaldeter Gebiete südlich von Stockholm gezogen und weist ein von Stadtluft (Abb. 24b) verschiedenes FID-Muster auf. Hier tragen andere Verbindungen zum Kohlenwasserstoffgehalt der Atmosphäre bei (s.u.) als in Stadtluftproben. Auch photochemische Alterung von Luftmassen kann einen Einfluß auf die relative Zusammensetzung der Luftproben besitzen (vgl. Abb. 24b, 29d), und die Jahreszeit der Luftprobennahme scheint das FID-Muster ebenfalls zu beeinflussen, wie ein Vergleich von Frühjahr- (Abb. 24b, d, 25b, d) und Sommerproben (Abb. 26b, d, 27b, d) zeigt.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß hohe Gehalte der Kohlenwasserstoffe, die über viele Quellen in die Atmosphäre der nordeuropäischen Randmeere gelangen können, im allgemeinen auf industriell frisch kontaminierte Luftmassen hindeuten, biogen beeinflusste Luftproben können identifiziert und photochemisch gealterte Luftmassen am niedrigen Kohlenwasserstoffgehalt erkannt werden.

5.6 Gesamtcharakteristik der Luftproben über Nord- und Ostsee (ECD-aktive Verbindungen unterschiedlicher Quellen und Vergleich mit FID-Mustern)

Die marine Atmosphäre der Nord- und Ostseegebiete beinhaltet eine große Anzahl leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe und andere ECD-aktive Verbindungen sowie eine große Zahl von nicht halogenierten Kohlenwasserstoffen aus unterschiedlichsten anthropogenen und natürlichen Quellen. Obwohl die ECD-Muster aller Luftproben über Nord- und Ostsee große Ähnlichkeiten aufweisen, sind sie dennoch unterschiedlich charakterisiert. Die anthropogenen (Gruppe a), die biogenen (Gruppe b) und die atmosphärenchemischen Verbindungen (Gruppe c) tauchen je nach Art der beprobten Luft in unterschiedlicher Stärke auf.

Städtisch kontaminierte Luftproben über Nord- und Ostsee besitzen einen großen Anteil anthropogener und atmosphärenchemischer Verbindungen (Abb. 24a, c, 29c) sowie hohe Kohlenwasserstoffkonzentrationen. In Frühjahrsluftproben wurde beobachtet, daß die Intensitäten der anthropogenen Halogenkohlenwasserstoffe und Verbindungen der Gruppe c mit den Intensitäten der Kohlenwasserstoffe korrelieren. Es finden sich Hinweise darauf, daß in Luftmassen, die über See mehrere Stunden leicht gealtert sind, die Konzentrationen der Alkylnitratre der Gruppe c noch zunehmen, während die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe durch Abbau und Verdünnung schon abnehmen (vgl. Abb. 24a und 29c). Die von Atherton und Mitarbeitern (1989) gemachte Beobachtung, daß die Bildung von Alkylnitraten 6 Stunden nach erfolgter Kontamination maximal ist (s. Kap. 1.1.5), würde dadurch bestätigt.

Luftproben aus entlegenen Gebieten wie dem arktischen Ozean (Abb. 28c) oder saubere arktische und polare Luftmassen, die die europäischen Randmeere erreichen (Abb. 28a), enthalten im wesentlichen stabile, chlorierte Verbindungen der Gruppe a. Diese Luftmassen sind photochemisch gealtert und enthalten nur noch geringe Konzentrationen der Verbindung Trichlorethen (40) und Verbindungen der Gruppe c, da die Lebenszeiten dieser Substanzen sehr kurz (ca. 10 Tage) sind. Auch Kohlenwasserstoffe sind sehr gering konzentriert. Die Luftproben beinhalten einen Anteil von biogenen Verbindungen der Gruppe b, der meist um so größer ist, je näher diese Luftmassen an einer Küste beprobt wurden (vgl. Abb. 26c, 27a, 28a).

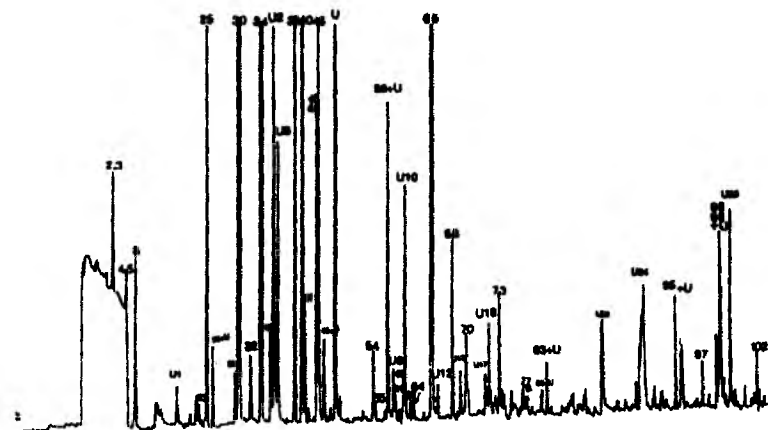


Abb. 26a: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (9,3 l) - Nordseeinsel Sylt, Strand am Basaltbogen (biogener Einfluß), (12.7.91, 12:00 UTC, Meßkampagne 3), Säulenkombination 2.



Abb. 26b: FID-Chromatogramm zu Abb. 26a.

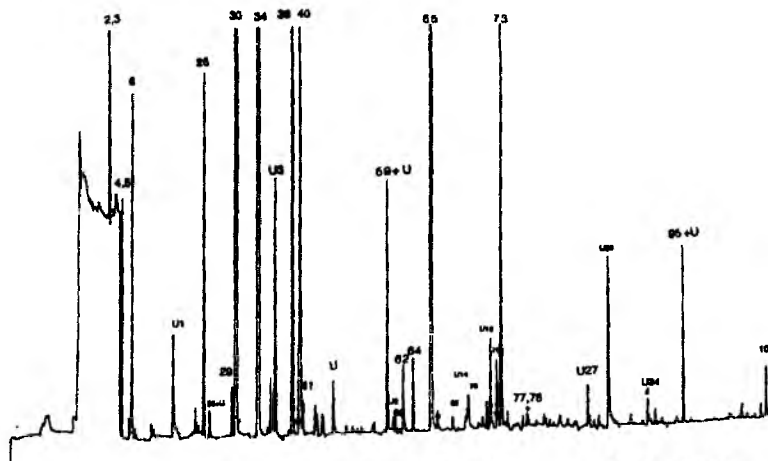


Abb. 26c: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (10,5 l) - Nordseeinsel Sylt, Strand in der Schweinebucht (biogener Einfluß), (30.7.91, 9:15 UTC, Meßkampagne 3), Säulenkombination 2.

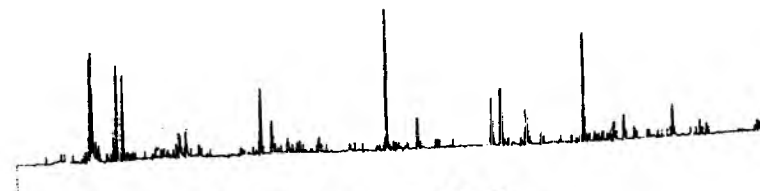


Abb. 26d: FID-Chromatogramm zu Abb. 26c.

Luftproben mit hohen Anteilen der biogenen Verbindungen wurden besonders im Sommer und manchmal im Frühjahr über der Ostsee (Abb. 27a, 27c) und im Sommer und Herbst an der Nordseeküste auf Sylt (Abb. 26c) und über Westerhever gefunden. Mögliche Erklärungen für das verstärkte Auftreten der bromierten und jodierten Verbindungen wäre ihr Ausgasen aus den Küstengewässern oder dem Strandboden sowie mikrobiologische Aktivität an den Küstenspülsäumen (Abb. 26a). Diese Prozesse könnten bis auf das Meer hinausgetragen werden und dort erhöhte Konzentrationen der Verbindungen verursachen, die auch durch lokale Phytoplanktonblüten erklärbar wären (Abb. 27c). A priori enthalten Algenluftproben (Abb. 23a und 23c) fast ausschließlich biogene Verbindungen der Gruppe b, wobei deren Zusammensetzung variiert.

In allen Gegenden der Nord- und Ostsee wurden häufig Luftproben beobachtet, die ein gleichrangiges Gemisch von Verbindungen der drei Quellgruppen enthalten, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß kontaminierte Luftmassen über organismenreiche Küsten- oder Meeresgebiete streifen (Abb. 24c, 27c). Die Luftprobe der Abb. 24c ist zum Beispiel einer stabilgeschichteten Luftmasse bei mittleren Winden, die von der Stadtumgebung Stockholms herrühren, entnommen. Der Stadteinfluß ist an den großen Peaks der Gruppen a und c zu erkennen sowie eine biogene Komponente, erkennbar an hohen Gehalten der bromierten Trihalomethane. Mehrere Erklärungen kommen für die hohen Gehalte der Trihalomethane in Betracht. Einige Zeit vorher ging ein Sturm über die Küste, so daß Algen im Litoral der Küsten die Verbindungen in verstärktem Ausmaß aufgrund der physikalischen Einwirkungen in die Atmosphäre entließen. Eine alternative Erklärung für die hohen Gehalte könnte die Emission durch die an dieser Küste beheimatete Papierindustrie und Kraftwerke (s. Kap. 9.8) sein. Eine Quellzuordnung ist hier nicht eindeutig.

In Luftproben des Frühjahrs wurden im Vergleich zu Sommer- und Herbstproben im allgemeinen viel höhere Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen und anthropogenen sowie atmosphärenchemisch erzeugten ECD-aktiven Verbindungen (Abb. 24a, 24c, 29c) beobachtet. Hauptgründe dafür könnten die stabilen atmosphärischen Verhältnisse über den Meeren im Frühjahr, die zur Ansammlung der organischen Verbindungen in den unteren Luftschichten führen, sowie schlechtere atmosphärische Abbauprozesse und jahreszeitlich unterschiedliche Quellstärken sein. Zusätzlich wurde dabei beobachtet, daß die atmosphärenchemischen Peaks (Alkylnitrate) der Gruppe c relativ zur Gruppe a im Frühjahr stärker vertreten waren als im Sommer und Herbst. Dafür könnten bessere Bildungsbedingungen für die Alkylnitrate im Frühjahr aufgrund höherer Kohlenwasserstoff- und NO_x -Gehalte verantwortlich sein sowie unterschiedliche Quellstärken der Gruppen oder ein stärkerer Abbau der Alkylnitrate im Gegensatz zu den stabileren anthropogenen Halogenkohlenwasserstoffen durch OH-Radikale im Sommer. Der verstärkte Abbau durch OH-Radikale kann auch die relativ geringeren Kohlenwasserstoffkonzentrationen in den Sommer- und Herbstproben erklären (Abb. 25c, 26a, 27c).

Die ausgeprägte Saisonalität des Gehaltes der Luftproben an anthropogenen und atmosphärenchemischen Verbindungen wurde für biogene Verbindungen so nicht beobachtet. Deren Gehalte in den Luftproben waren zwischen Frühjahrs- und Herbstmonaten ähnlich. Zu allen Jahreszeiten fanden sich Proben mit sehr hohen und sehr niedrigen Konzentrationen der Verbindungen, wobei Luftproben mit sehr hohen Konzentrationen der biogenen Verbindungen besonders im Sommer beobachtet wurden (26a, 27a, c).

Mass spectrum of the sample showing relative intensity versus mass-to-charge ratio (m/z). The base peak is at m/z 89. Other significant peaks are labeled with their m/z values and chemical formulas.

m/z	Chemical Formula
23	C ₂ H ₅
43	C ₃ H ₇
55	C ₄ H ₉
65	C ₅ H ₁₁
66	C ₅ H ₁₀
73	C ₆ H ₁₃
89	C ₇ H ₁₇
91	C ₇ H ₁₅
92	C ₇ H ₁₄
93	C ₇ H ₁₃
100	C ₈ H ₁₈
102	C ₈ H ₁₆

Abb. 27c: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (12,1 l) - mittlere Ostsee, nördliche Winde (biogener Einfluß), (3.7.92, 11:40 UTC, Meßkampagne 8 (Probe 7)), Säulenkombination 2.

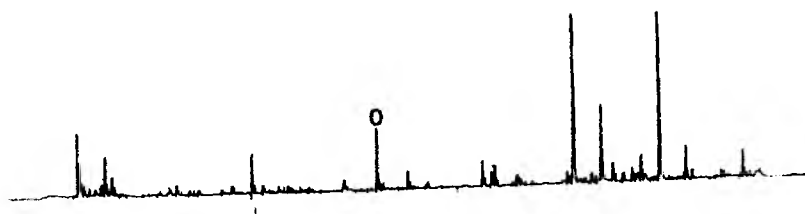


Abb. 27b: FID-Chromatogramm zu Abb. 27a.

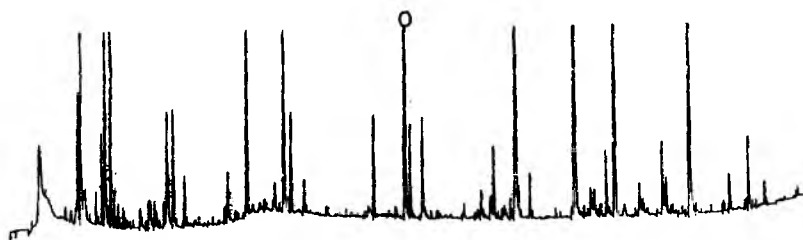


Abb. 27d: FID-Chromatogramm zu Abb. 27c.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Luftproben aus sauberen Luftmassen über Nord- und Ostsee ein kleines Spektrum von anthropogenen und biogenen Verbindungen aufweisen, während städtisch und/oder industriell frisch kontaminierte Luftmassen reich an Kohlenwasserstoffen, anthropogenen und atmosphärenchemisch erzeugten ECD-aktiven Verbindungen sind. Die Luftmassen sind im allgemeinen im Frühjahr stärker kontaminiert als im Sommer und Herbst. Durch lokalwirksame Quellen scheint das Spektrum biogener Verbindungen in der Atmosphäre der Nord- und Ostsee besonders in Küstennähe und im Sommer erhöht.

6 Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe über Nord- und Ostsee

Neben der qualitativen Bestandsaufnahme war die quantitative Bestandsaufnahme ein weiteres Ziel der Untersuchungen. Während der Meßkampagnen wurden die Gehalte von 18 leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen in der marinen Atmosphäre bestimmt. Die Tab. 9 gibt eine Gesamtübersicht über die während der Probennahmekampagnen über und an Nord- und Ostsee quantifizierten Verbindungen, die Probenzahlen, den Konzentrationsbereich, die mittleren Gehalte der Verbindungen, die prozentuale Standardabweichung vom Mittelwert und die Medianwerte. Die gesamten quantitativen Ergebnisse der Meßkampagnen finden sich in Anhang 3 in den Tabellen A3.1-6. Die Fehler der Bestimmungen sind im Material- und Methodenteil beschrieben und wurden bei der Interpretation der Daten qualitativ berücksichtigt.

Die Differenz zwischen Median- und Mittelwert ist für die chlorierten Kohlenwasserstoffe meist größer als für die bromierten Kohlenwasserstoffe. Das wird dadurch verursacht, daß während der Meßkampagnen einige mit chlorierten Kohlenwasserstoffen hochbelastete Luftproben gemessen wurden, die weit über den üblichen mittleren Gehalten lagen. Die Unterschiede der Luftkonzentrationen bromierter Verbindungen waren geringer und gleichmäßiger über alle Proben verteilt. Auch die Standardabweichung, die ein Maß für die Streuung der beobachteten Atmosphärengehalte darstellt, zeigt, daß die Konzentrationen der bromierten Verbindungen in der marinen Atmosphäre der Nord- und Ostsee im allgemeinen konstanter sind als die der chlorierten Verbindungen.

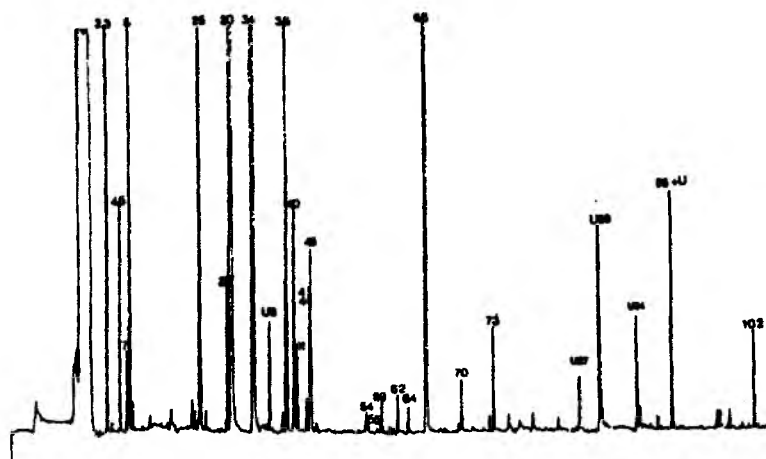


Abb. 28a: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (11,3 l) - zentrale Nordsee westliche Winde, polare Luftmasse, (18.9.91, 20:30 UTC, Meßkampagne 6, FS Alkor: Probe 8), Säulenkombination 2.

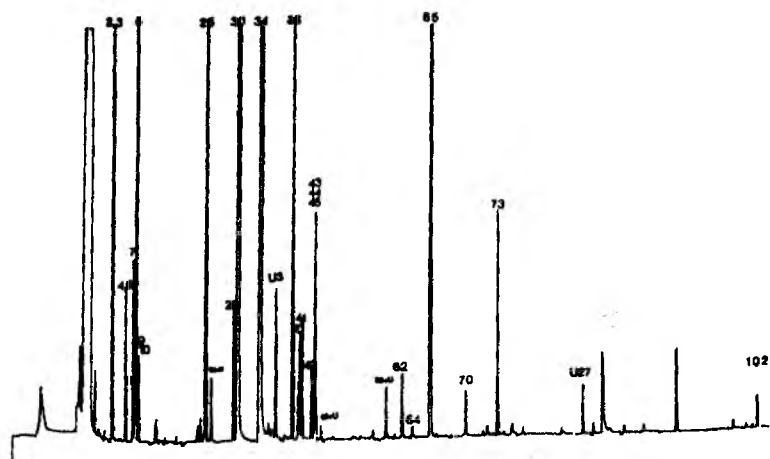


Abb. 28c: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (10,6 l) - Arktischer Ozean, südliche Winde über Grönland, (21.9.91, 21:00 UTC, Meßkampagne 5), Säulenkombination 2.



Abb. 28b: FID-Chromatogramm zu Abb. 28a.

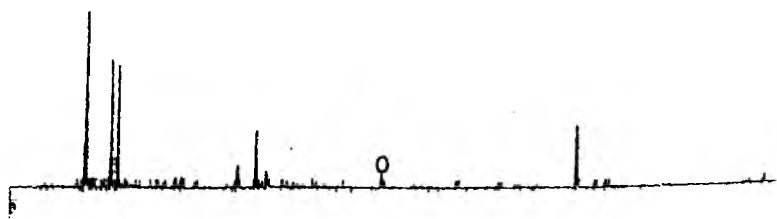


Abb. 28d: FID-Chromatogramm zu Abb. 28c.

Tab. 9: Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre von Nord- und Ostsee. Konzentrationsbereich, Mittelwert, prozentuale Standardabweichung, Medianwert.

Verbindung (Nummer)	Anzahl der Proben	Konzentrationsbereich	Mittelwert	Standardabweichung vom Mittelwert	Median
		ng/m ³	ng/m ³	(%)	ng/m ³
Bromchlormethan (23)	35	0,2 – 8,9	2,8	86,5	1,8
Trichlormethan (25)	61	9,8 – 333,1	132,3	55,8	121,0
1,2-Dichlorethan (29)	221	7,1 – 567,0	85,3	92,3	56,5
Dibrommethan (38)	245	0,5 – 38,0	11,5	40,2	11,0
Trichlorethen (40)	238	0,7 – 667,0	74,5	116,9	35,9
Bromdichlormethan (41)	219	0,3 – 15,1	1,9	86,9	1,6
1,1,2-Trichlorethan (55)	105	1,1 – 64,1	6,8	155,0	3,2
Dibromchlormethan (62)	211	0,1 – 9,0	2,2	73,5	1,9
1,2-Dibromethan (64)	183	0,1 – 9,4	1,1	80,1	0,9
Tetrachlorethen (65)	253	4,2 – 710,0	162,2	82,4	110,8
1,1,1,2-Tetrachlorethan (70)	184	0,01– 13,9	1,3	185,2	0,5
Tribrommethan (73)	233	1,2 – 95,3	24,2	63,3	21,8
1,1,2,2-Tetrachlorethan (+ Dijodmethan) (Doppelpeak) (77 + 78)	148	0,1 – 39,2	2,7	209,2	1,2
1,2,3-Trichlorpropan (+ 1,3-Dibrom-1-Propen) (Doppelpeak) (79 + 80)	45	0,4 – 75,4	6,6	181,2	3,5
1,3-Dichlorbenzen (90)	11	5,6 – 18,6	10,7	39,7	9,8
1,4-Dichlorbenzen (91)	89	4,5 – 76,2	20,5	71,9	14,8
1,2,4-Trichlorbenzen (100)	99	0,3 – 167,9	6,8	281,8	1,8
1,2,3-Trichlorbenzen (101)	53	0,1 – 7,9	2,4	248,6	1,0

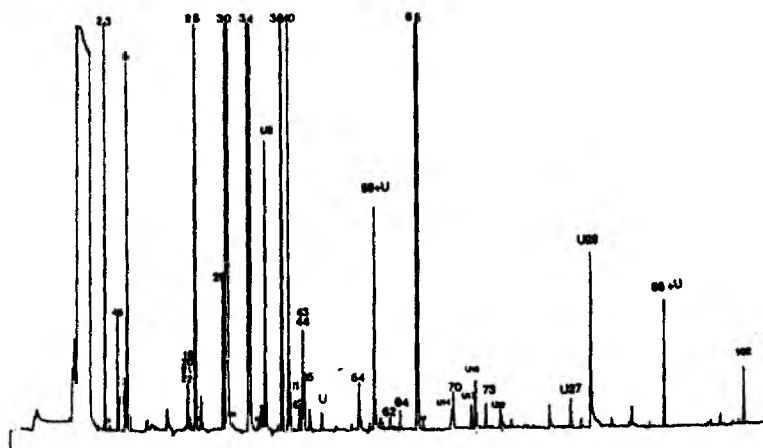


Abb. 29a: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (9,6 l) - östliche Nordsee (polare Luftmasse), (23.9.91, 20:29 UTC, Meßkampagne 6, Nordseeplattform: Probe 21), Säulenkombination 2.

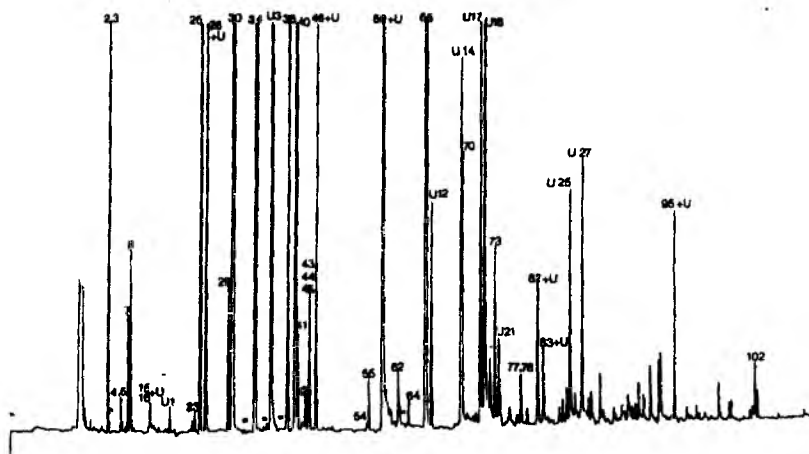


Abb. 29c: ECD-Chromatogramm - Luftprobe (10,2 l) - finnischer Meerbusen Stadteinfluß, (28.3.91, 00:44 UTC, Meßkampagne 2, Probe 6), Säulenkombination 2.

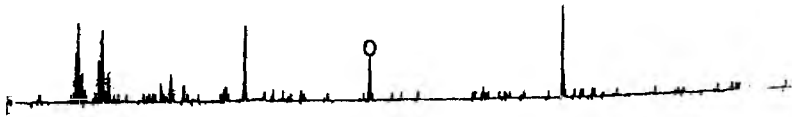


Abb. 29b: FID-Chromatogramm zu Abb. 29a.

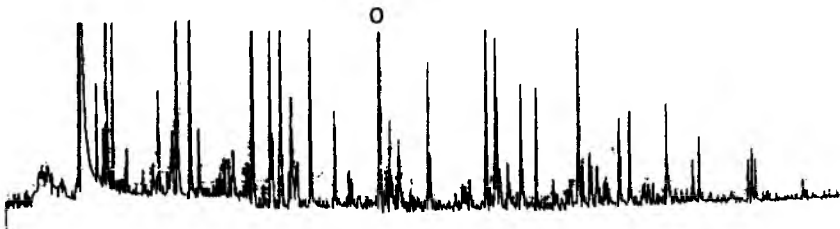


Abb. 29d: FID-Chromatogramm zu Abb. 29c.

6.1 Quantitative Ergebnisse der Meßkampagnen

Im folgenden sollen die quantitativen Ergebnisse der Meßkampagnen beschrieben werden. Besondere Beachtung bei der Darstellung der Ergebnisse finden acht ausgewählte chlorierte und bromierte Verbindungen, anhand derer die Einflüsse meteorologischer, saisonaler und regionaler Faktoren auf die Konzentrationen der anthropogenen und biogenen Spurenstoffe in der Atmosphäre der Nord- und Ostsee gezeigt werden sollten. Die chlorierten Verbindungen Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) und 1,2-Dichlorethan (29) wurden als anthropogene Tracer ausgewählt, da sie gut meßbar sind und unterschiedliche Lebenszeiten besitzen. Den bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64) und Tribrommethan (73) wurde besondere Beachtung geschenkt, da sie einen Großteil des organischen Bromgehaltes der Atmosphäre ausmachen und über mehrere Quellen in die Umwelt gelangen können. Es sollten nähere Angaben zu ihren Quellen im Nord- und Ostseeraum gemacht werden. Die Tab. 10 gibt eine Übersicht über bekannte Quellen der Verbindungen und einige veröffentlichte Emissionsdaten.

Tab. 10: Quellen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe, die eingehender diskutiert werden sollen und einige veröffentlichte Emissionsdaten.

Verbindung (Nr)	Quelle	Art der Quelle	Emission Tonnen/Jahr (t/a)
1,2-Dichlorethan (29)	a	Benzinzusatz, Raffinerien, Vinylchloridproduktion	global: 1.100.000 (Pearson, 1980)
Trichlorethen (40)	a	Metallentfettung	global: 600.000 (Pearson, 1980)
Tetrachlorethen (65)	a	Metallentfettung, Chemische Reinigung	global: 1.100.000 (Pearson, 1980)
Bromdichlormethan (41)	a, b	Wasserchlorierung, Ozean, Makroalgen	40.000 aus Weltozean (Oertel, 1992)
Dibromchlormethan (62)	a, b	Wasserchlorierung, Ozean Makroalgen	80.000 aus Weltozean (Oertel, 1992)
1,2-Dibromethan (64)	a, b	Benzinzusatz, Agrarwirt- schaft, Makroalgen	global anthrop. 250.000 (Pearson, 1980), USA: 111.000 Flugbenzin, 10.000 Agrar- wirtschaft (Pignatello & Cohen, 1990)
Dibrommethan (38)	a, b	Makroalgen	?
Tribrommethan (73)	a, b	Wasserchlorierung, Ozean	600–4.000 Trinkwasserchlorierung (Gschwend et al., 1985) 1.000.000, Weltozean (Berg et al., 1984) 2.000.000 aus Weltozean (Liss, 1986) 450.000 aus Weltozean (Oertel, 1992)

In Tab. 11 sind die mittleren Atmosphärengehalte für diese acht Substanzen nach Gebieten und Probennahmezeiträumen detaillierter aufgeschlüsselt. Eine grafische Übersicht gibt Abb. 30. Die Probenzahlen, die den gemittelten Werten zugrunde liegen, die Minimal- und Maximalkonzentrationen sind den Tab. A3.1 bis 6 des Anhangs 3 zu entnehmen.

Tab. 11: Mittlere Atmosphärenkonzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während einzelner Phasen (Zeiträume und Orte) (1-33) der 9 Probennahmekampagnen: 1,2-Dichlorethan (29), Dibrommethan (38), Trichlorethen (40), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64), Tetrachlorethen (65), Tribrommethan (73).

Substanznummer		29	38	40	41	62	64	65	73
Phasen-Nr. und Probennahmekampagne		ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
Probennahmekampagne 1 (Kieler Förde und Bucht)									
1	Winter '90/91		11,3			7,5	1,8	372,7	37,0
2	Mai '91	72,6	9,7	29,0	1,3	1,6	1,0	311,8	17,0
3	Juni '91	83,7	7,7	131,1	0,8	0,9	1,2	332,8	7,9
4	August '91	34,8	8,6	95,9	1,1	2,0	0,9	175,6	19,5
Probennahmekampagne 2 (FS Alkor-Seereise Nr.17)									
5	März '91: Mittlere Ostsee (mO)	82,5	11,7	57,3	1,4	2,0	0,8	160,4	22,4
6	März '91: Nördliche Ostsee (nO)	127,7	13,3	198,9	1,6	1,8	1,4	244,0	23,3
7	März '91: Südliche Ostsee (sO)	110,8	13,2	211,3	2,1	2,1	1,4	239,6	23,9
8	März '91: Kiel (Ki)	73,7	9,2	138,6	1,2	1,6	1,1	555,5	13,7
9	April '91: Kattegat, Skagerrak (K, S)	118,9	12,1	202,5	1,5	2,1	1,7	306,6	23,8
10	April '91: Norwegische Rinne (NR)	89,7	12,7	42,8	1,6	2,2	1,1	150,2	25,9
11	April '91: Zentrale Nordsee (zN)	90,8	12,6	41,2	1,8	1,9	1,2	155,2	22,1
12	April '91: Südl. Nordsee (SW-Wind) (sNw)	106,6	14,1	78,1	2,4	2,4	1,4	184,9	23,9
13	April '91: Südl. Nordsee, Elbe (SO-Wind) (sNo, Em)	340,3	17,4	233,7	2,6	2,8	1,7	466,6	17,7
Probennahmekampagne 3: (Sylt-Nordseeküste)									
14	Juni '91: Sylt	47,8	7,3	52,5	0,7	0,6	0,5	88,3	7,7
15	Juli '91: Sylt	69,9	10,6	66,0	1,7	3,7	1,1	113,2	24,1
16	August '91: Sylt	41,3	10,0	27,4	1,2	2,3	1,2	74,1	25,1
17	April '92: Sylt	116,3	9,1	89,6	0,7	2,2	0,5	163,2	20,9
18	Mai '92: Sylt	65,8	8,8	17,3	1,0	2,2	0,5	87,6	20,0
19	Juni/Juli '92: Sylt	51,3	12,4	26,1	1,5	3,4	2,1	71,0	36,3
Probennahmekampagne 4 (schwedische Westküste)									
20	Juli '91: Göteborg (Hafen)	82,7	10,8	64,0	5,0	4,8	1,2	118,2	29,8
21	Juli '91: Halbinsel Särö	40,7	19,8	5,9	0,9	6,6	0,6	79,1	86,9
Probennahmekampagne 5: Arktischer Ozean									
22	August/September '91: Arktis	44,1	10,5	12,1	2,2	1,5	0,4	46,2	18,0
Probennahmekampagne 6: Nordsee-Experiment NOSE									
23	September '91: zentrale Nordsee (FS Alkor) (Al)	50,5	9,1	71,1	1,6	2,2	1,3	97,3	26,0
24	September '91: zentrale Nordsee (FS Belgica) (Be)	38,6	11,0	33,4	1,9	1,0	0,8	75,2	16,3
25	September '91: Forschungsplattform Nordsee (Ns)	69,2	11,6	97,0	1,4	1,3	0,8	95,4	17,4
26	September '91: Sylt (Sy)	58,8	13,2	32,8	2,3	1,5	0,7	75,5	22,7
27	September '91: Westerhever (Wh)	68,4	16,0	49,0	3,6	1,9	1,0	122,2	30,9
Probennahmekampagne 7 (Förde-Experiment, Kieler Bucht und Alkor-Seereise Nr.28)									
28	März '92: südliche Ostsee	189,2	11,9	133,4	5,5	2,2	1,5	239,0	24,4
29	März '92: Kieler Förde - Leuchtturm Bolk	177,8	11,1	104,9	3,1	2,9	4,4	268,3	32,4
Probennahmekampagne 8 (Ostsee - FS Alkor-Seereise Nr.32)									
30	Juli '92: Kieler Bucht	71,9	7,5	55,2	0,9	2,4	2,2	241,8	22,3
31	Juli '92: Mittlere Ostsee	54,7	6,5	21,0	1,8	1,9	1,2	57,0	17,4
Probennahmekampagne 9 (Kontinent)									
32	Mai '92: Hochneukirch/NRW	80,3	12,9	244,7	0,4		1,1	626,0	15,2
33	August '92: Bitterfeld/Sachsen	177,5	12,8	350,0	19,8		7,0	937,5	24,8

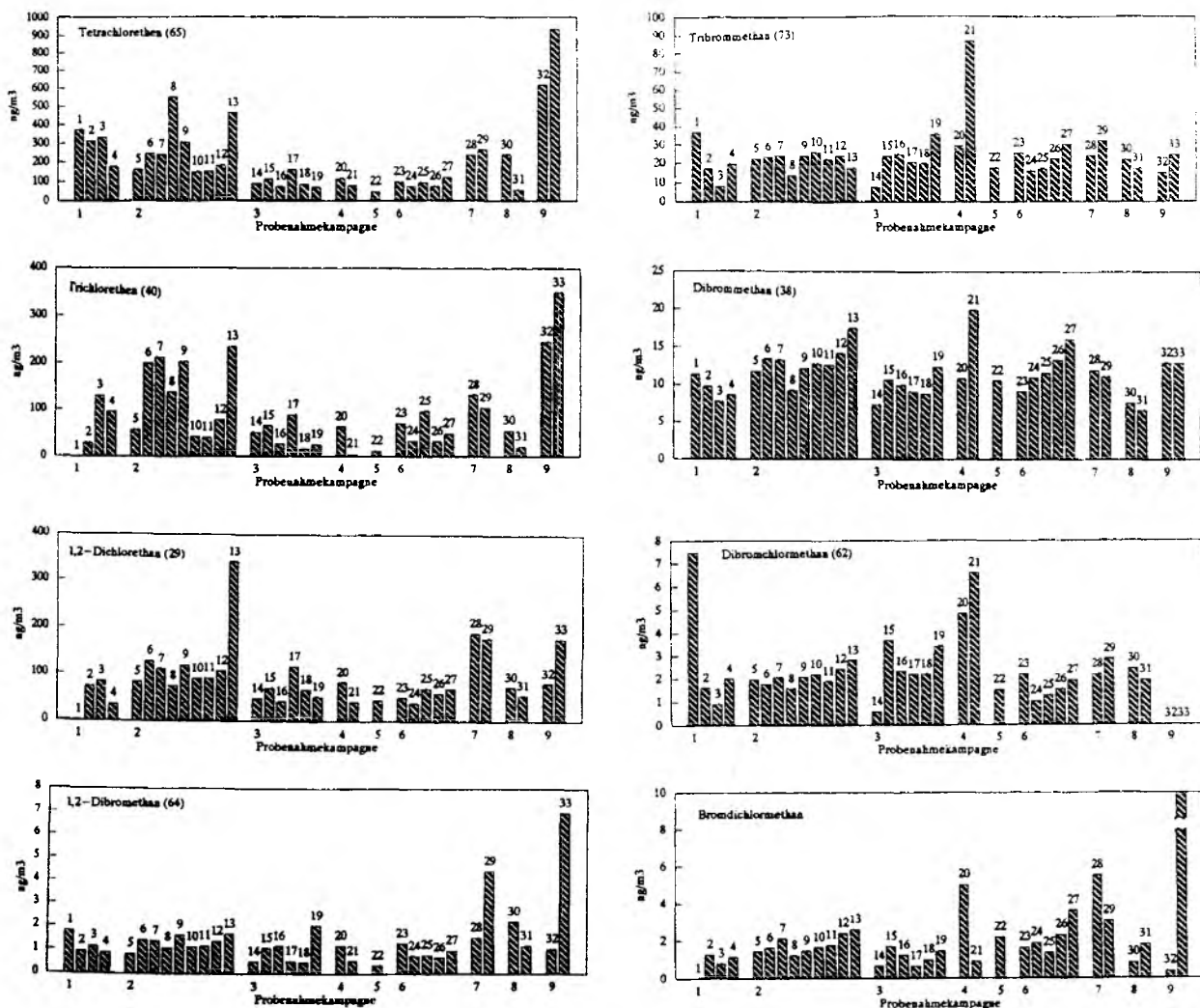


Abb. 30: Mittlere Atmosphärengehalte leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während einzelner Phasen (Zeiträume und/oder Orte) (1–33) der 9 Probenahmekampagnen: 1,2-Dichlorethan (29), Dibrommethan (38), Trichlorethen (40), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64), Tetrachlorethen (65), Tribrommethan (73).

Da für die meisten in dieser Arbeit quantifizierten leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe über Nord- und Ostsee keine Daten vorliegen, werden bei der Darstellung der Ergebnisse auch einige Beobachtungen und besondere Konzentrationen anderer Verbindungen erwähnt.

6.1.1 Probennahmekampagne 1

In der Kieler Förde - vor dem Institut für Meereskunde (direkte Stadtumgebung), auf dem Leuchtturm Kiel (Stadteinfluß) sowie in der Kieler Bucht wurden vom Oktober 1990 bis zum August 1991 25 Probennahmeserien in der marinen Atmosphäre über der Ostsee durchgeführt. Die Analyse der Proben erfolgte im Institut für Meereskunde (IfM) in Kiel. Während der Probennahmezeiträume kamen die Winde aus wechselnden Richtungen, die Windgeschwindigkeiten waren meist sehr

niedrig, der Luftdruck im allgemeinen sehr hoch, und da die Probennahmen zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt wurden, war die Variabilität der Lufttemperatur groß (Daten: Anhang 3, Tab. 1).

Es zeigten sich ausgeprägte Variationen in den Konzentrationen aller Verbindungen über den gesamten Probenzeitraum. Anthropogene Verbindungen wie Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) und 1,4-Dichlorbenzen (91) zeigten im Vergleich zu anderen Meßkampagnen hohe Konzentrationen zu allen Jahreszeiten (65: 316 ng/m^3 ; 40: $86,9 \text{ ng/m}^3$; 91: $28,3 \text{ ng/m}^3$). In der Kieler Innenförde zeigte die Windrichtung keinen Einfluß auf die Atmosphärengehalte der anthropogenen Verbindungen, wie es zum Beispiel in Abb. 31 für Tetrachlorethen dargestellt ist. In der Kieler Bucht und am Leuchtturm Kiel waren die Konzentrationen bei nördlichen Windrichtungen geringer als bei südlichen. Die bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Dibromchlormethan (62) und Tribrommethan (73) wiesen im Winter und Herbst teilweise ebenfalls recht hohe (38: $11,7 \text{ ng/m}^3$; 62: $7,5 \text{ ng/m}^3$; 73: 37 ng/m^3) und im Hochsommer extrem niedrige Konzentrationen (38: $7,7 \text{ ng/m}^3$; 62: $0,9 \text{ ng/m}^3$; 73: $7,9 \text{ ng/m}^3$) auf.

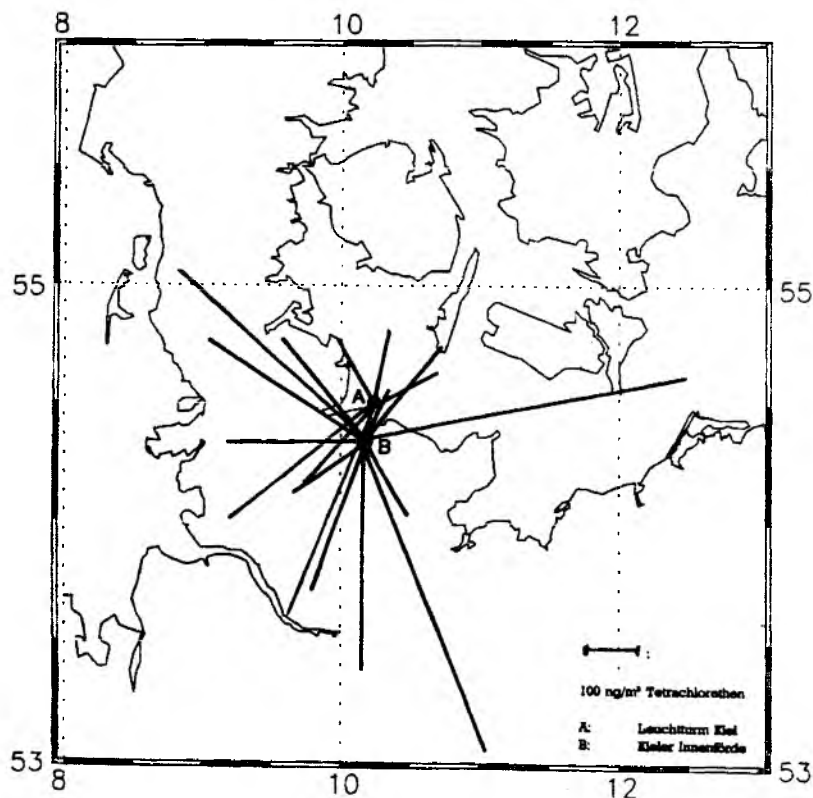


Abb. 31: Luftkonzentration von Tetrachlorethen in Abhängigkeit von der Windrichtung (aus der der Wind den Probennahmeort erreicht) am Leuchtturm Kiel (A) und in der Kieler Innenförde (B) während Probennahmekampagne 1.

6.1.2 Probennahmekampagne 2

Vom 22. März bis zum 12. April 1991 wurden auf einer Seereise von FS Alkor durch Nord- und Ostsee Luftproben direkt an Bord des Forschungsschiffes analysiert. Die Fahrt führte von der Kieler Förde durch die Arkonasee und die Gotlandsee in den Finnischen Meerbusen, zurück über die

Ostsee durch die Beltsee in die zentrale Nordsee und schließlich in die Elbmündung. 68 Luftproben, darunter Mehrfachproben, deren Ergebnisse zusammengefaßt wurden, wurden in 10 m Höhe vor dem Schiff genommen. Die meteorologischen Verhältnisse waren während der Seereise recht wechselhaft und entsprachen einer typischen Frühjahrssituation über Nord- und Ostsee. Die Kampagne wurde durchgeführt, um den regionalen Einfluß der Probennahmeorte und der Windrichtung auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen über Nord- und Ostsee während einer Frühjahrssituation im Grenzbereich Meer-Atmosphäre festzustellen. (Probennahmeorte: Abb. 32; Daten: Anhang 3, Tab.A3.2)

Die Abb. 32 (a-c) zeigt die Probennahmeorte und die während der Probennahmen vorherrschenden Windrichtungen (Herkunft des Windes). Die Numerierung der Proben entspricht dabei der zeitlichen Reihenfolge der Probennahmen und gibt die Fahrtroute des Schiffes wieder. Die Einzelergebnisse der Probennahmen sind in Abb. 32 (d-k) dargestellt. Die über die verschiedenen Seegebiete (nO-nördliche Ostsee bis Em-Elbmündung) gemittelten Gehalte finden sich in Tab. 11 und Abb. 30, die Erläuterungen der Abkürzungen der Seegebiete ebenfalls.

Zwischen den Luftkonzentrationen der Seegebiete sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) zeigten in der nördlichen Ostsee (nO), in Kiel (Ki), im Kattegat und Skagerrak (K,S) und besonders in der Elbemündung (snO, Em) erhöhte Konzentrationen (65: $> 200 \text{ ng/m}^3$, 40: $> 150 \text{ ng/m}^3$). Diese Luftproben wurden entweder in einem direkt anthropogen beeinflussten Gebiet (Kiel, Probe 14) oder in einem Gebiet gezogen, in dem die Luftmassen kurz vorher über eine Stadt (Helsinki: Probe 6, Stockholm: Probe 9, Kopenhagen und Umgebung: Proben 16 und 17) oder ein Industriegebiet (Hamburg, Bremen, Elbmündung) (Proben 37-45) streiften (Abb. 32, d-k).

Die geringsten Konzentrationen wurden bei südwestlichen Winden in der zentralen Nordsee und der Norwegischen Rinne sowie in der mittleren Ostsee bei Nordwind beobachtet (Tetrachlorethen: $< 170 \text{ ng/m}^3$, Trichlorethen: $< 70 \text{ ng/m}^3$). Die westlichen Windrichtungen während der Probennahmen zeigen, daß keine naheliegenden Kontaminationsquellen überquert wurden. Auch Luftproben in der Ostsee (Proben 2 und 3), während derer nördliche Winde wehten, wiesen diese geringen Gehalte der Verbindungen auf. Die Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) sowie 1,2-Dichlorethan (29) nahmen in den Luftproben häufig gleichzeitig zu, wobei der atmosphärische Gehalt des 1,2-Dichlorethan (29) nicht so starken Schwankungen unterlag (ausgenommen Elbmündungsproben) wie die Gehalte der anderen Verbindungen.

Die Konzentrationen der bromierten Verbindungen Tribrommethan (73), Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41) und Dibromchlormethan (62) waren im allgemeinen konstanter als die der chlorierten Verbindungen. Während dieses Experimentes wurden durchschnittlich sehr hohe und sehr konstante Dibrommethankonzentrationen (38: $12\text{-}13 \text{ ng/m}^3$), Tribrommethankonzentrationen ($20\text{-}25 \text{ ng/m}^3$) und Dibromchlormethankonzentrationen (62: $1,6\text{-}2,8 \text{ ng/m}^3$) beobachtet. In der Elbmündung fanden sich durchschnittlich die höchsten Konzentrationen und Konzentrationsschwankungen auch der bromierten Verbindungen. Tribrommethan (73) besaß die höchsten Konzentrationen während dieser Meßkampagne in der Atmosphäre der nördlichen Ostsee (73: $35\text{-}38 \text{ ng/m}^3$, Proben 8 und 10, Abb. 32, d-k).

Die Atmosphärengehalte von 1,2-Dibromethan (64) waren schwankend und korrelierten über der Ostsee mit den anthropogenen Verbindungen zum Beispiel mit Tetrachlorethen (65) (Anhang 3, Tab. 11).

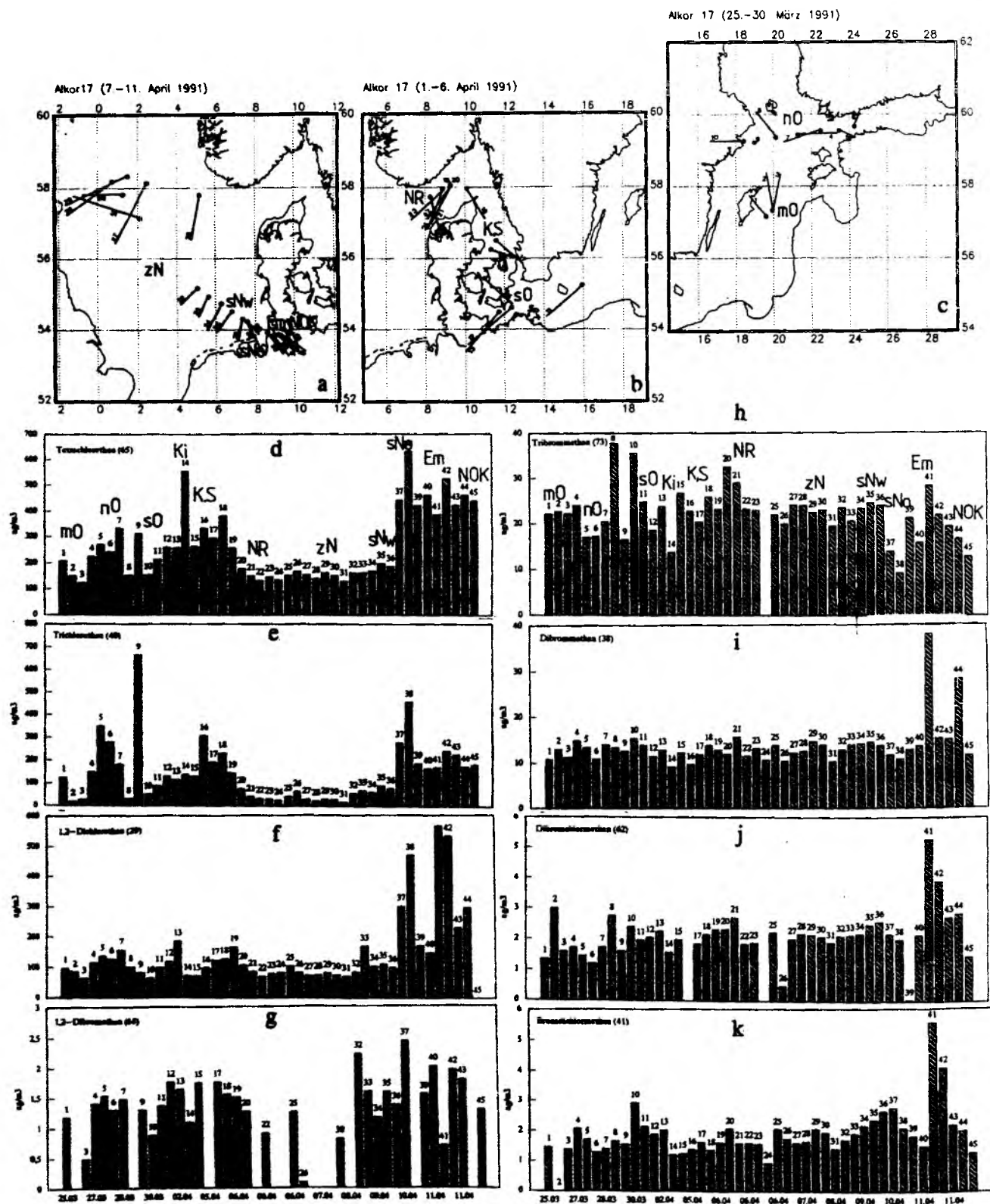


Abb. 32: Probennahmeorte (a-c) und Luftkonzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe (d-k) während Meßkampagne 2 (Nord- und Ostsee, März-April, 1991). Nummern entsprechen den Probennahmeorten, Abkürzungen den Seegebieten.

6.1.3 Probennahmekampagne 3

Ca. 40 Luftproben wurden an verschiedenen Orten der West- und Nordküste der Insel (List, Basaltbogen, Schweinebucht, Westerland, Hörnum) gewonnen. Die Luftproben wurden mit Trockeneis gekühlt und spätestens nach zwei Wochen im Institut für Meereskunde analysiert. Die meteorologischen Bedingungen während der Probennahmen, die hauptsächlich im Sommer stattfanden, wechselten. Winde kamen aus unterschiedlichen Richtungen, und auch die Luftfeuchte zeigte starke Schwankungen. (Probennahmeort: Anhang 3, Abb. A3.1, Daten: Anhang 3, Tab. A3.3)

Im Vergleich zu allen anderen Probennahmeorten wiesen die Luftproben im allgemeinen sehr geringe mittlere Gehalte der anthropogenen Kontaminanten Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) und 1,2-Dichlorethan (29) auf (65: 92,1 ng/m³, 40: 44,2 ng/m³, 29: 58,0 ng/m³). Die Konzentrationen der bromierten Verbindungen, insbesondere von Tribrommethan (73), waren im Durchschnitt sehr hoch und zeigten starke Schwankungen (4-70 ng/m³). In den Sommermonaten wurden häufig Konzentrationen von mehr als 40 ng/m³ gemessen. Auch die Konzentrationen der Verbindungen 1,1,2-Trichlorethan (55) und 1,4-Dichlorbenzen (91) waren besonders in den Sommermonaten erhöht (55: max. 64 ng/m³, 91: max. 31 ng/m³).

6.1.4 Probennahmekampagne 4

Während einer Zweitagesreise im Juli wurden bei warmem und windigem Sommerwetter an einer abgelegenen, algenreichen (Braunalgen) Schärenküste an der schwedischen Westküste auf der Halbinsel Särö und bei Regen im Hafen von Göteborg Luftproben gewonnen, in Trockeneis gelagert und drei Tage später im Institut analysiert. Zu dieser Zeit überquerten maritime polare Luftmassen die Küste (Berliner Wetterkarte, 1991). (Probennahmeort: Anhang 3, Abb. A3.1; Daten: Anhang 3, Tab. A3.1)

Auf Särö wurden die höchsten Konzentrationen der bromierten Verbindungen Tribrommethan (73) und Dibrommethan (38) während aller Probennahmekampagnen beobachtet (73: 86,9 ng/m³, 38: 19,8 ng/m³) sowie hohe Konzentrationen von Dibromchlormethan (62: 6,6 ng/m³) und gleichzeitig sehr niedrige Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) und 1,2-Dichlorethan (29) sowie der Verbindung 1,2-Dibromethan (64) (65: 79,1 ng/m³, 40: 5,9 ng/m³, 29: 40,7 ng/m³, 64: 0,6 ng/m³).

Im Hafen von Göteborg wurden extreme und außergewöhnlich hohe Konzentrationen des 1,2,4-Dichlorbenzen (100: 137 ng/m³) in der Atmosphäre und sehr hohe Konzentrationen des 1,4-Dichlorbenzen (91: 49,5 ng/m³) nachgewiesen. Die Atmosphärengehalte der chlorierten Ethene bewegten sich im mittleren Konzentrationsbereich (65: 118 ng/m³, 40: 40 ng/m³). Es wurden ebenfalls hohe Werte der bromierten Verbindungen nachgewiesen. Auffällig war, daß hier die Konzentrationen von Bromdichlormethan (41) und 1,2-Dibromethan (64) im Gegensatz zur Küste bei Särö deutlich erhöht waren.

6.1.5 Probennahmekampagne 5

Auf der Nordpolüberquerung des schwedischen Eisbrechers Oden wurden im Herbst 1991 ca. 20 Luftproben an mehreren Stationen nördlich des 80. Breitengrades gewonnen. Hauptziel dieser Luftprobennahme war der Vergleich der Luftproben aus diesem Reinluftgebiet mit den Luftproben, die über den europäischen Randmeeren gesammelt wurden. Die Analyse der Proben erfolgte nach

Kältelagerung (in Trockeneis -76°C) ein bis zwei Monate später im Institut für Meereskunde. Die meteorologischen Verhältnisse entsprachen typischen spätsommerlichen Bedingungen in der Arktis. Die Luft- und Wassertemperaturen waren meist negativ, und die Temperaturdifferenz Luft-Wasser zeigte an, daß die atmosphärische Grenzschicht meist stark labil geschichtet war. (Probennahmeorte: Anhang 3, Abb. A3.3, Daten: Anhang 3, Tab. A3.4)

Wie erwartet waren die Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) sowie 1,2-Dichlorethan (29) während der Probennahmekampagne sehr niedrig (65: 46 ng/m^3 ; 40: $12,1\text{ ng/m}^3$, meist $< 10\text{ ng/m}^3$; 29: $44,1\text{ ng/m}^3$). Die bromierten Verbindungen wiesen im Durchschnitt mittlere Konzentrationen auf (38: $11,1\text{ ng/m}^3$, 41: $2,2\text{ ng/m}^3$, 62: $1,5\text{ ng/m}^3$, 73: $18,9\text{ ng/m}^3$), wobei für jede Verbindung jedoch starke individuelle Schwankungen beobachtet wurden. Zum Beispiel schwankten die atmosphärischen Dibrommethangehalte zwischen $4,6$ und $16,6\text{ ng/m}^3$. Die höchsten Konzentrationen von Tribrommethan (73: ca. 40 ng/m^3) wurden in der Atmosphäre beobachtet, die von Spitzbergen beeinflusst war.

6.1.6 Probennahmekampagne 6

Während dieses Experimentes wurden die komplexen Einflüsse von meteorologischen Bedingungen, Herkunft von Luftmassen und regionalen Gegebenheiten auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen in der Atmosphäre untersucht. Das Nordsee-Experiment wurde im Rahmen eines internationalen Projektes mit der "Air-Sea Exchange"-Gruppe des "European Programme on the Transport of Atmospheric Constituents (EUROTRAC)" zur Messung anorganischer Luftbestandteile durchgeführt. Während zweier Wochen wurden durch simultane Messungen auf zwei Forschungsschiffen, der Nordsee-Plattform und der Küstenstationen Sylt (Nordseeküste bei Westerland) und Westerhever (Luftmeßcontainer am Watt) Luftmassen während ihres Transportes über das Meer mehrere Male beprobt. Ziel dieses pseudo-lagrangeschen Experimentes war es, den Einfluß von Verdünnungs- und Atmosphäre/Wasser-Austauschprozessen auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe festzustellen. Die Ergebnisse dieses Experimentes geben einen Einblick in die Dynamik der atmosphärischen Vorgänge über der Nordsee.

Die beiden Forschungsschiffe FS Alkor und FS Belgica bewegten sich auf einem Kreisbogen von ca. $150\text{--}200\text{ km}$ Durchmesser in dem in Abb. 33 angegebenen Bereich. Aufgrund von Vorwärtstrajektorien, die vom europäischen Wetterdienst in Reading berechnet wurden und guten meteorologischen Vorhersagen (M. Schrader, Institut für Meereskunde Kiel) wurden die Schiffe alle 8 Stunden neu positioniert, so daß eine Luftmasse über beide Schiffe streifte und dadurch mehrfach beprobt werden konnte. Im günstigsten Falle lag eine der Küstenstationen ebenfalls auf dieser Trajektorie. So wurden an Bord FS Alkor 25 Proben in 10 m Höhe gewonnen und sofort analysiert. Die anderen Proben (FS Belgica: 17; FPN: 12; Sylt: 16; Westerhever: 16 Proben) wurden nach Kältelagerung ein bis zwei Monate später im Institut für Meereskunde analysiert. Da an diesem Experiment weitere Forschungsgruppen teilnahmen, konnten die üblichen meteorologischen Begleitparameter durch weitere für die Interpretation nützlichen Parameter (Radiosondenaufstiege für die Feststellung der Mischungshöhe, Schwermetalle und Aerosole, anorganische Gase) ergänzt werden. (Probennahmeorte: Abb. 33, Daten : Anhang 3, Tab. A3.5,6)

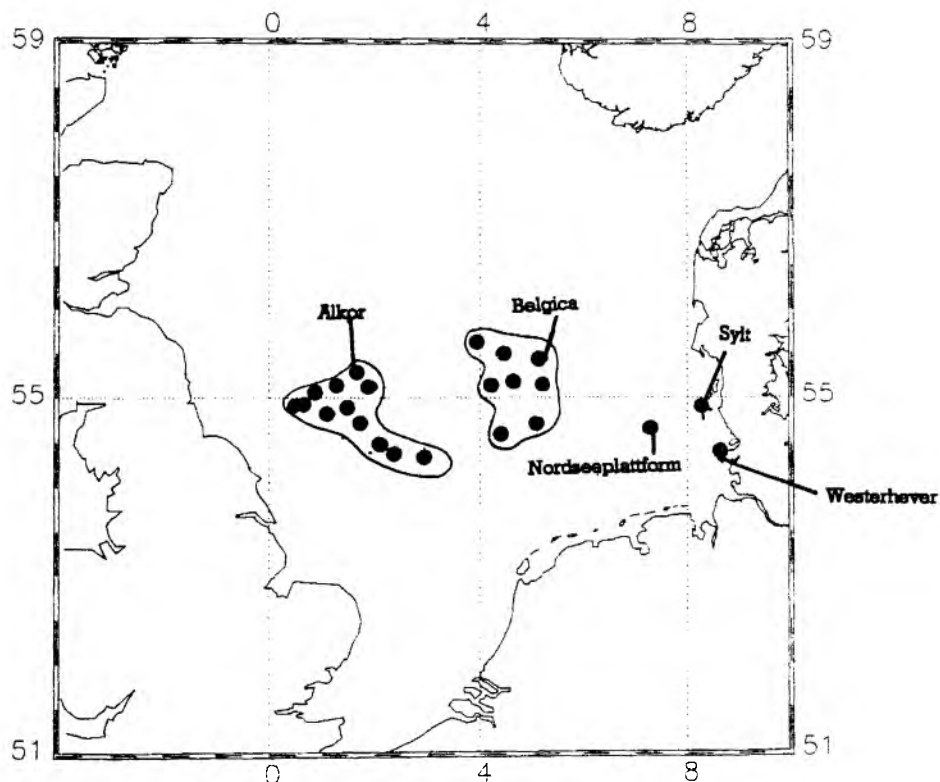


Abb. 33: Probennahmeorte während des Nordsee-Experimentes (Meßkampagne 6, Nordsee, September 1991)

Für das Nordsee-Experiment wurden nachträglich 96h-Rückwärtstrajektorien für die Zugrichtung der Luftpakete der durchmischten Schicht von Krüger (1992) berechnet. Die für verschiedene Probenahmestationen berechneten Trajektorien (Anhang 3, Abb. A3.5) verliefen in der meisten Zeit über die britischen Inseln und wiesen die britischen Industriegebiete als Quellorte der während des Experimentes gemessenen anthropogenen Kontaminanten aus. Für die Periode vom 20.-22. September kann man annehmen, daß die Luftproben Komponenten aus Portugal, Spanien, Frankreich, Belgien und den Niederlanden beinhalteten.

Meteorologische Situation auf FS Alkor

Die meteorologischen Bedingungen während des Nordsee-Experimentes vom 16.-27. September entsprachen typischen spätsommerlichen, stark variierenden Verhältnissen, wobei die Tiefdruckgebiete, die die Probenahmestationen vom 23.-25. September überzogen, für diese Jahreszeit extrem niedrige Luftdrucke aufwiesen. Die meteorologische Situation soll im folgenden kurz am Beispiel FS Alkor (Abb. 34) erläutert werden, kann jedoch auf die anderen Probenahmestationen (Abb. 36) in etwa übertragen werden. Mehr als 10 Frontensysteme, die unterschiedliche Luftmassen heranführten, überquerten das Meeresgebiet während der 10 Tage. Die Zuordnung der Luftmassen wurde mit der aktuellen Temperatur, der Feuchte der Luft und ihrer Herkunft (Trajektorien, s.u. und der Windrichtung, Abb. 37a-c) durchgeführt. Die Ergebnisse der Luftmassenklassifikation finden sich im Anhang 3, Tab. A3.5.

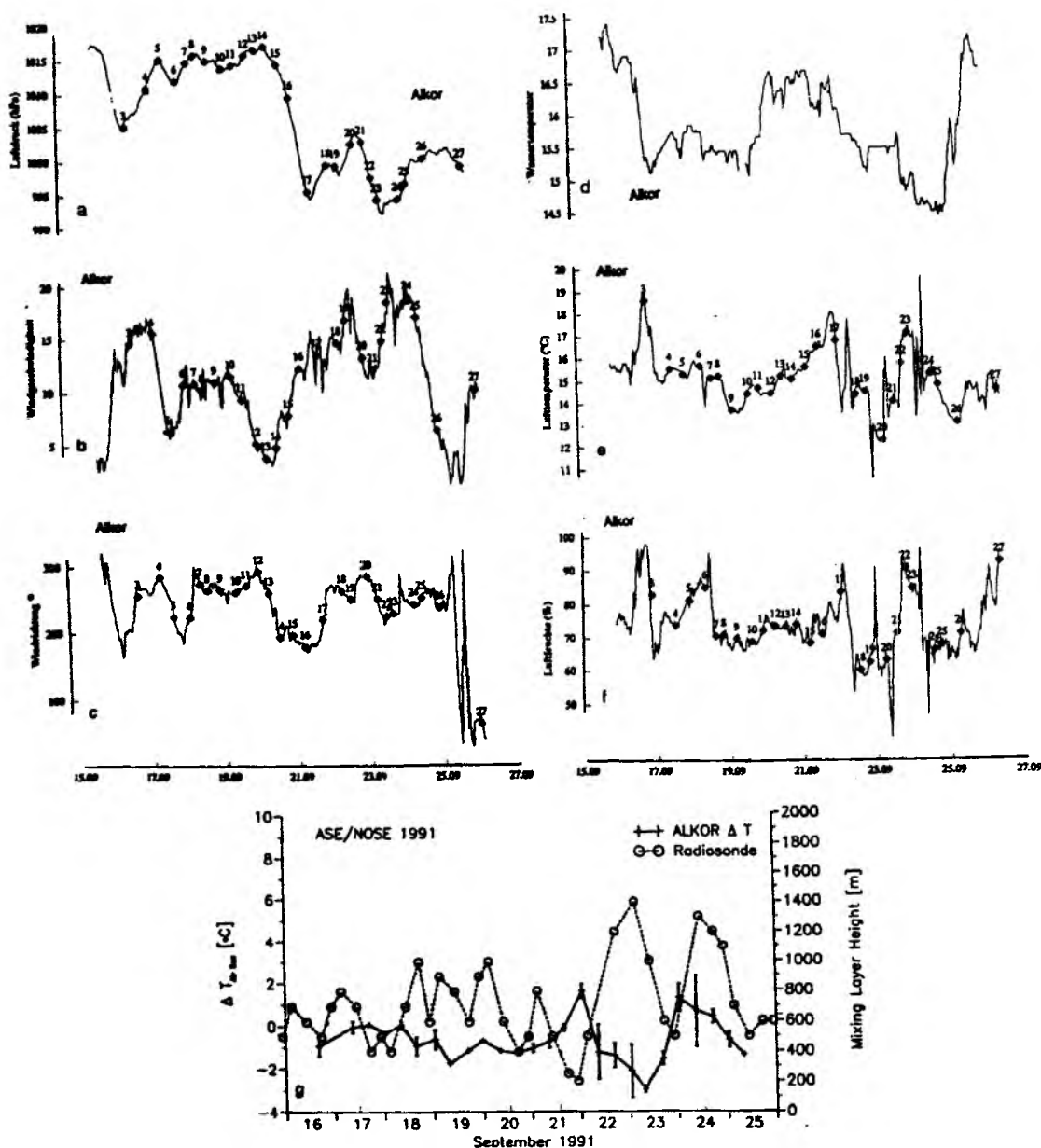


Abb. 34: Meteorologische Parameter auf FS Alkor (zentrale Nordsee, September 1991). a) Luftdruck (hPa), b) Windgeschwindigkeit (m/s), c) Windrichtung (°), d) Wassertemperatur, e) Lufttemperatur (°C), f) Luftfeuchte (%), g) Temperaturdifferenz zwischen Luft und Meerwasser, $T_{\text{Luft}} - T_{\text{Meer}}$ (°C); Mischungshöhe zu den Terminen der Radiosondenaufstiege. + : Zeitpunkte der Probennahmen und Nummern der beprobten Luftpakete).

Warmfronten, die häufig mit einem Wechsel der Windrichtung nach Süden einhergingen, führten am 17.9., in der Periode vom 20.-22.9. und vom 23.-24.9. feuchtwarme, vermutlich subtropische Luftmassen über das Gebiet. Diese Luftmassen wurden während der 10 Tage an Kaltfronten, die meist von Regenfällen begleitet waren und an denen ein Wechsel der Windrichtung auf Nordwest stattfand, durch arktische und nordatlantische Luftmassen ersetzt. Diese Reinluftmassen fanden sich

über dem Meeresgebiet vom 18.-20.9., vom 22.-23.9. und vom 25.-26.9. Die Regenfälle sind in den Feuchtekurven meist an einem peakhaften Hochschnellen der relativen Feuchte und simultaner peakhafter Abnahme der Lufttemperatur zu erkennen. Die Regenfälle auf FS Alkor wurden dokumentiert und sind in Anhang 3, Tab. A3.5 aufgeführt sowie in der Abb. 35 durch Pfeile markiert. Es regnete vor den Probennahmen 3, 7, 18, 20, 23 und 27 sowie während 24. Auf FS Alkor wurden durch Radiosondenaufstiege auch die aktuellen Mischungshöhen bestimmt (Abb. 34g). Sie lagen im Mittel bei 700 m und schwankten zwischen 300 und 1300 m (Schulz & Larsen, in Jickels & Spokes, 1991). Während des Experimentes waren die Mischungshöhen warmer Luftmassen im allgemeinen niedriger (300-500 m) als die kälteren Luftmassen. Sie korrelierten wie erwartet mit der Temperaturdifferenz zwischen Luft und Meerwasser (Abb. 34g). Bei stabiler Schichtung ($T_{\text{Luft}} - T_{\text{Wasser}} > 0^{\circ}\text{C}$) lagen im allgemeinen niedrigere Mischungshöhen vor als bei labiler Schichtung.

Zwischen dem 20. und 22. September (Probennahmen 14-17) lag eine sehr interessante meteorologische Periode. Vor und nach diesem Datum herrschten durchschnittliche Windgeschwindigkeiten von 10 m/s. Während dieser Tage entwickelte sich ein Hochdrucksystem, in dem die Windstärken sehr stark abnahmen (Mittel 4 m/s) und der Wind von West auf südliche Richtungen drehte. Es entstand eine starke Inversion, in der die Mischungshöhe bis auf 300 m sank. Diese Bedingungen wurden durch einen Frontdurchgang am 22. September abgebrochen, der durch einen heftigen Regenfall (4,6 mm/h) begleitet wurde. Anschließend drehte die Windrichtung wieder auf West, und die Windstärken nahmen kurzfristig sehr hohe Werte (ca. 20 m/s) an. Zusätzlich verstärkten kalte Luftmassen, die über das warme Wasser strichen und zu einer deutlichen Labilisierung der atmosphärischen Schichtung führten, die Durchmischung (vgl. Abb. 34a-g). Ein weiterer sehr heftiger Regenschauer (14,6 mm/h) folgte. Zur Zeit des Frontdurchgangs nahm die Durchmischung der Atmosphäre die höchsten Werte (> 1100 m) während des Experimentes an.

Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen in der Atmosphäre über FS Alkor (Einfluß der meteorologischen Bedingungen auf die Spurenstoffkonzentrationen)

Am Beispiel der Probennahmen über FS Alkor soll dargestellt werden, daß durch eine Analyse der Konzentrationskurven (Abb. 35), die auf den ersten Blick sehr wirr erscheinen, und ihrem Vergleich mit den meteorologischen Verhältnissen die meisten Charakteristika der Kurven verstanden werden können.

Die anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen, Trichlorethen und 1,2-Dichlorethan zeigten hohe Konzentrationen am 17.9. (Probennummer: 3), vom 20.-22.9. (Proben 14-17), am 23.9. (Proben 21-23) sowie am 25.9. (Proben 26). Diese hohen Konzentrationen waren jedesmal mit einem Wechsel auf südlichere Windrichtungen und mit dem Durchzug einer wärmeren Luftmasse verbunden. Die geographische Herkunft der beprobten Luftpakete kann Abb. 37 entnommen werden. Es zeigt sich, daß der Einfluß der Industriegebiete um Leeds, der Großstadt London und verstärkt der Staaten des europäischen Kontinents über der Nordsee zu erkennen ist. Während dieser Probennahmen waren die Mischungshöhen mit 300-500 m im Vergleich zu anderen Zeiträumen sehr gering (Abb. 34g) was zu einer Anreicherung der anthropogen emittierten Verbindungen führen kann. Die Inversionsphase während der Proben 14-17 (Mischungshöhen < 300 m) führte zu den höchsten Konzentrationen aller Verbindungen. Während dieser Periode wurden auf FS Alkor auch die höchsten Konzentrationen der anthropogenen Schwermetalle (Pb, Cd), Krustenelemente (Al, Mn) und einer Reihe weiterer Verbindungen NO_2 (Stickstoffdioxid), CO (Kohlenmonoxid), SO_2 (Schwefeldioxid), CH_4 (Methan), THC (Total Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe), Staub sowie NH_3 (Ammoniak) gemessen (Jickels & Spokes, 1992). Ein Rückgang der Konzentrationen in diesem Zeitraum der permanent südlichen Winde bei der Probe 15 könnte durch den kurzfristigen Durchzug eines leicht

anders charakterisierten Luftpaketes, verbunden mit einem Anstieg der Mischungshöhen (800 m, Abb. 34g) und damit besseren Durchmischung der Grenzschicht, erklärt werden.

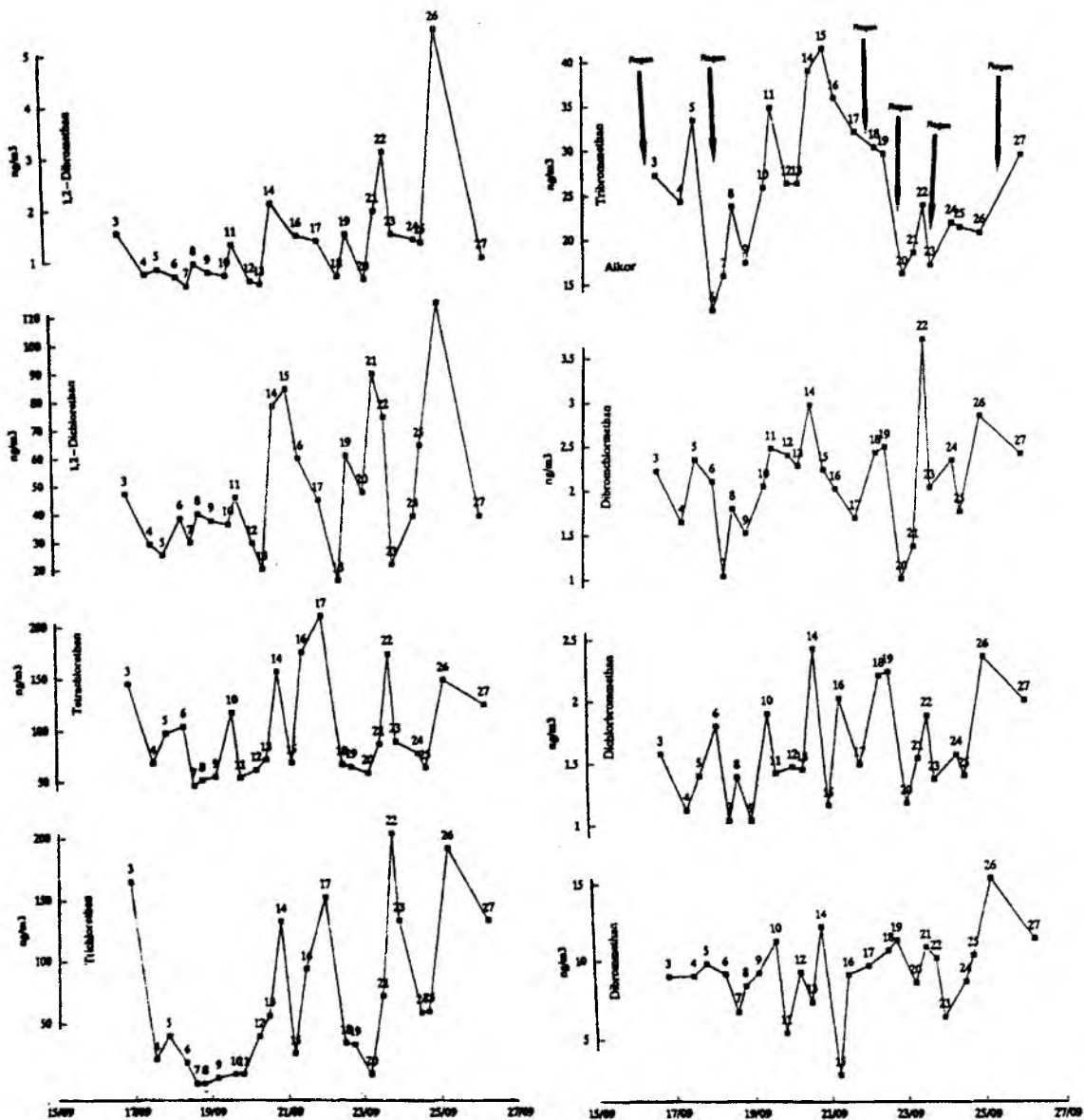


Abb. 35: Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der zentralen Nordsee über FS Alkor während Meßkampagne 6 (16.-25.9.1991).

Die Proben 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 24, und 25, die kälteren und relativ trockeneren Luftmassen aus westlichen und nordwestlichen Richtungen entstammten, wiesen durchweg niedrigere Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen auf. Das Verhältnis von Tetrachlorethen (65) zu Trichlorethen (40) stieg von 0,8-1,3 (bei südwestlichen Richtungen) auf 2-16 (Proben 7 und 8). In Verbindung mit den meteorologischen Parametern konnte bestätigt werden, daß es sich um nordatlantische und arktische Luftmassen handelt, bei denen eine frische Kontamination durch anthropogene Quellen nicht vorliegt.

Die Übergänge zwischen den höheren und niedrigeren Konzentrationsregimen erscheinen häufig sehr abrupt. Dazu muß erstens beachtet werden, daß die Probennahmen in mehrstündigen Abständen genommen wurden, so daß nicht alle Konzentrationsänderungen erfaßt wurden, und zum zweiten wird hier der Einfluß der schnellen Regenfrontdurchgänge deutlich. Die Regenfälle, die alle im Rahmen einer Kaltfront die Meeresgebiete passierten, sind in Abb. 35 durch Pfeile markiert. Es regnete vor den Probennahmen 3, 7, 18, 20, 23 und 27 sowie während 24. Bei allen quantifizierten Verbindungen konnte charakteristischerweise eine Abnahme der atmosphärischen Gehalte nach den Regenfällen beobachtet werden. Einen Einfluß auf die Konzentrationsabnahmen kann der Regen, der Herantransport sauberer Luftmassen und die Zunahme der Mischungshöhe beim Durchzug der Kaltfronten und kalten Luftmassen besitzen (s. Kap. 10.6), wobei geringer kontaminierte Luftschichten der oberen Troposphäre in die unteren Luftschichten eingemischt werden können.

Von den bromierten Verbindungen weist die 10-tägige Konzentrationskurve von 1,2-Dibromethan (64) eine große Übereinstimmung mit den Kurven der anthropogenen Verbindungen auf. Die anderen quantifizierten bromierten Verbindungen Tribrommethan (73), Dibromchlormethan (62), Bromdichlormethan (41) und Dibrommethan (38) zeigten teilweise gleiche Charakteristika. Zum Beispiel stieg die Konzentration von Tribrommethan während der Inversionsphase (Proben 14-17) deutlich an und während der Beprobung von kontaminierter Luft (Einfluß von London, während Probennahme 22) ebenfalls. Dibrommethan repräsentiert während dieses Experimentes wiederum die Verbindung mit der gleichförmigsten Konzentration. Auch bei den bromierten Verbindungen sind die Durchgänge der Regenfronten durch Konzentrationsabnahmen zu erkennen.

Vergleich der meteorologischen Verhältnisse zwischen den Probennahmeorten

Eine Übersicht über den zeitlichen Verlauf, der Windgeschwindigkeit, der Windrichtung, der Lufttemperatur und der Luftfeuchte an allen Probennahmestationen während des zweiwöchigen Experimentes ist in Abb. 36 wiedergegeben. Die Probennahmestationen sind dabei vertikal angeordnet, und zwar beginnend mit der westlichsten Station, dem Forschungsschiff Alkor, als zweite Probennahmestation folgt FS Belgica Richtung Osten, dann die Forschungsplattform Nordsee und die Küstenmeßstationen auf Sylt und Westerhever. Die Probennahmen sind durch schwarze Punkte gekennzeichnet.

An den Kurven der meteorologischen Parameter ist zu erkennen, daß sich die gleichen meteorologischen Charakteristika an allen Probennahmestationen, wenn auch in unterschiedlich ausgeprägter Form, wiederholen. Die Windgeschwindigkeiten an den Küstenstationen waren geringer, und diese Stationen wiesen eine durch den Tagesgang deutlicher beeinflusste Meteorologie auf als die Stationen auf der offenen Nordsee. Bei genauer Betrachtung der meteorologischen Situationen und nach Wetterkartenanalyse wird deutlich, daß sich Wetter und Luftmassen von Westen nach Osten über die Nordsee bewegten, da die gleichen meteorologischen Bedingungen an den Probennahmeorten zeitlich versetzt auftraten.

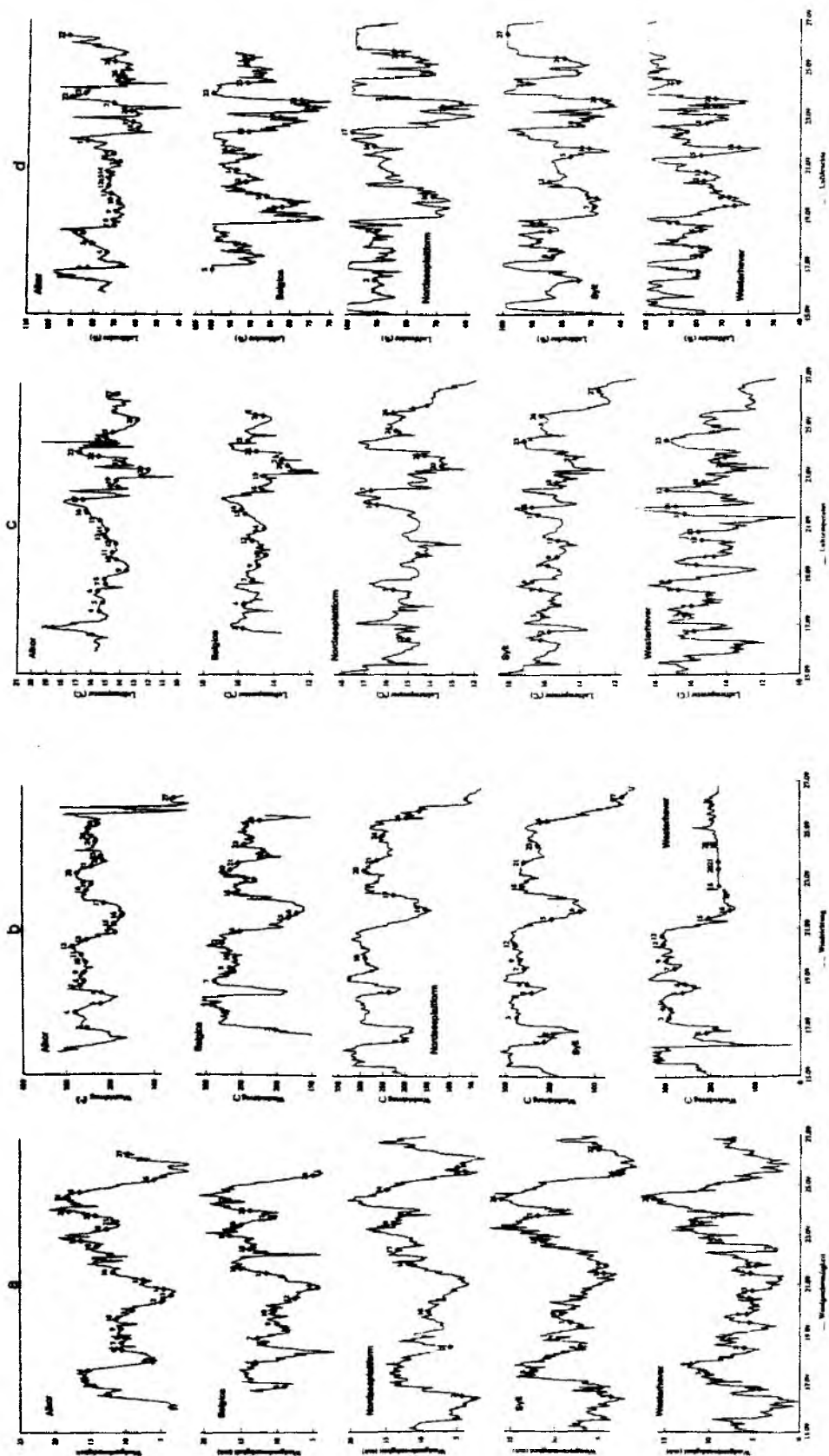


Abb. 36:

Meteorologische Verhältnisse an allen Probennahmestationen (FS Alkor, FS Belgica, Nordseeplattform, Sykt, Westerhever) während der Meßkampagne 6: a) Windgeschwindigkeit, b) Windrichtung, c) Lufttemperatur, d) Luftfeuchte. Gleiche Probennummern an verschiedenen Orten: simultane Beprobung gleicher Luftmassen.

Mehrfachbeprobung gleicher Luftmassen

Aufgrund der Trajektorien und der Beurteilung der meteorologischen Verhältnisse konnten die Luftproben der verschiedenen Probennahmeorte gleichen Luftmassen und teilweise auch gleichen Luftpaketen zugeordnet werden. In den Abbildungen der meteorologischen Parameter (Abb. 36) sind die Probennahmen als schwarze Punkte gekennzeichnet und mit Probennummern (1-27) versehen. Gleiche Ziffern an verschiedenen Probennahmeorten bedeuten, daß eine Luftmasse beim Gang über die Nordsee mehrfach beprobt wurde. Der Abbildung 37a-c kann die Herkunftsrichtung der beprobten Luftpakete entnommen werden.

In Abb. 37a-c sind die Mehrfachbeprobungen einer Luftmasse an den verschiedenen Probennahmeorten in den Bildern NOSE (1) - (27) (entspricht den Nummern in den meteorologischen Kurven) dargestellt. Als gute Näherung für die Bahn der Luftpakete wurde die in 10 m Höhe bestimmte Windrichtung an den Probennahmeorten genommen, da ein Vergleich mit den berechneten Trajektorien eine kaum merkbare, leicht südliche Verschiebung ($0-10^\circ$) der Bahnen ergab (s. Kap. 2.2.1).

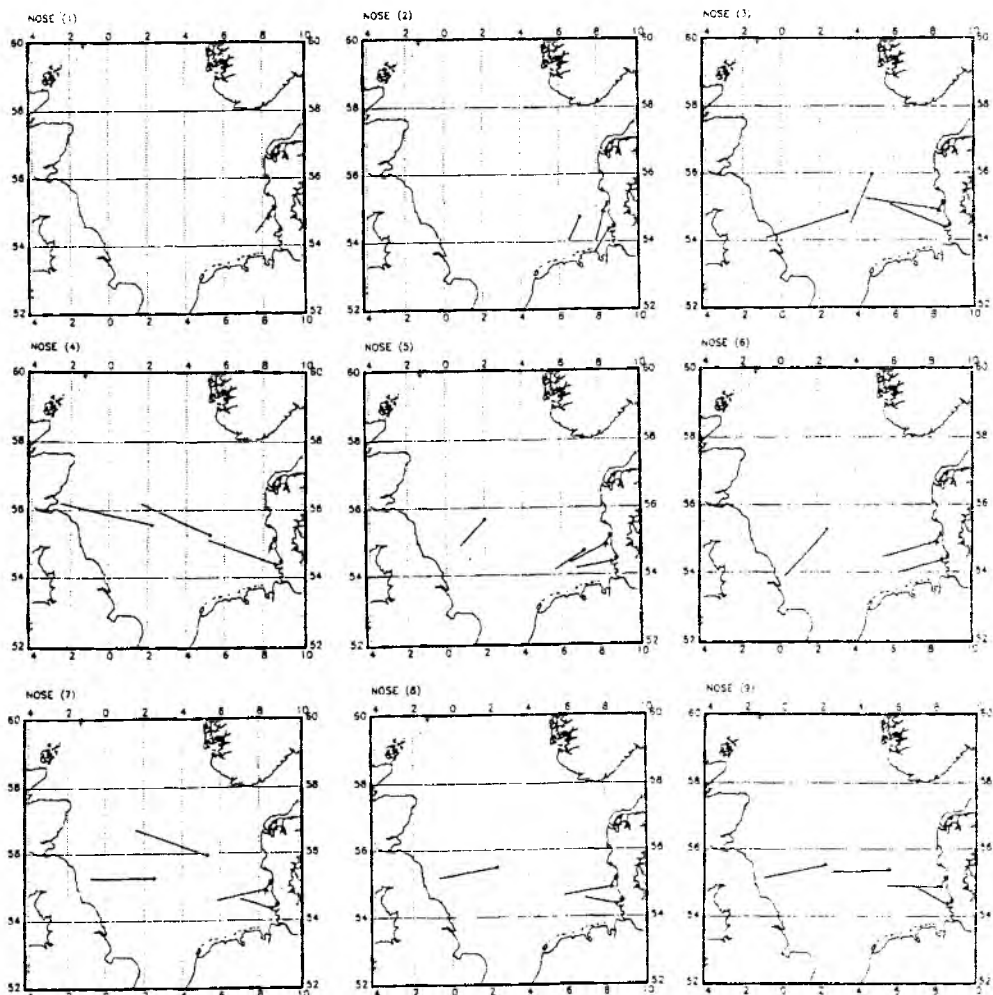


Abb. 37a: Herkunftsrichtung (Windrichtung und Stärke) der mehrfachbeprobten Luftpakete (NOSE 1-9) während des Nordsee-Experimentes. Probennahmeorte (entsprechend Abb. 33): • FS Alkor, • FS Belgica, • Forschungsplattform Nordsee, • Sylt, • Westerhever.

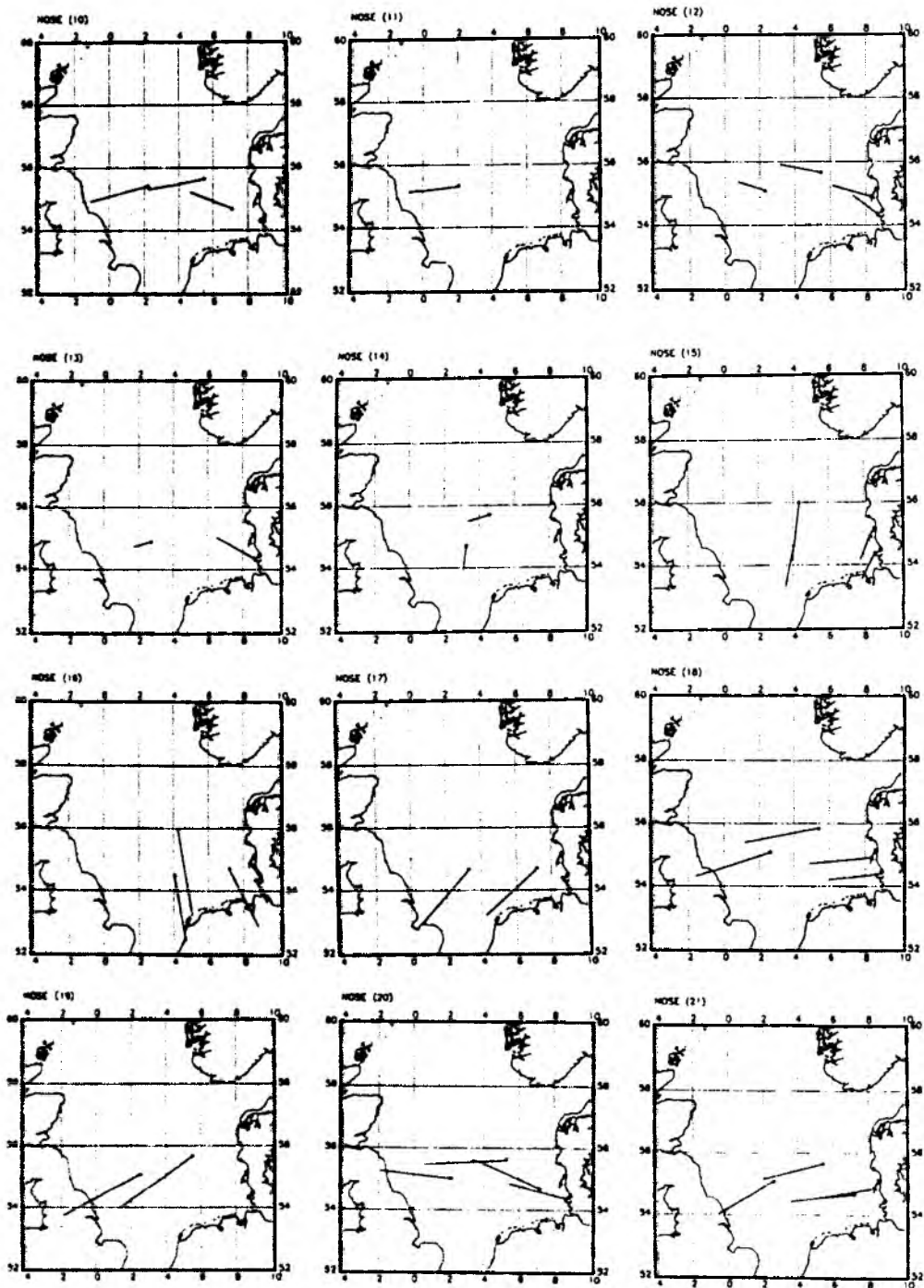


Abb. 37b:

Herkunftsrichtung (Windrichtung und Stärke) der mehrfachbeprobten Luftpakete (NOSE 10-21) während des Nordsee-Experimentes. Probenahmeorte (entsprechend Abb. 33): • FS Alkor, • FS Belgica, • Forschungsplattform Nordsee, • Sylt, • Westerhever.

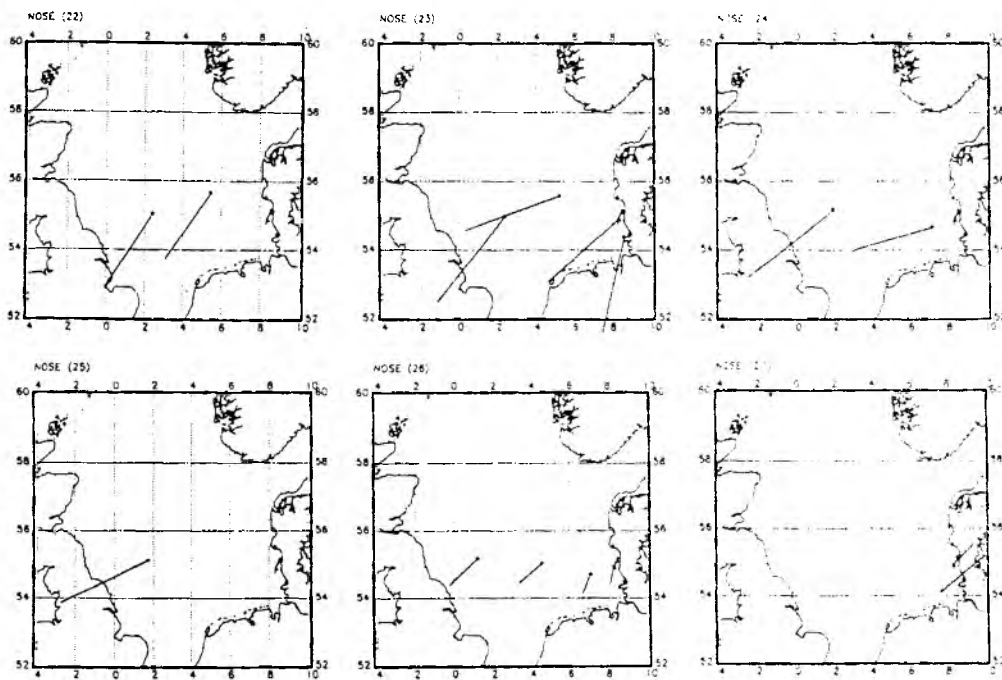


Abb. 37c: Herkunftsrichtung (Windrichtung und Stärke) der mehrfachbeprobten Luftpakete (NOSE 22-27) während des Nordsee-Experimentes. Probennahmeorte (entsprechend Abb. 33): • FS Alkor, • FS Belgica, • Forschungsplattform Nordsee, • Sylt, • Westerhever.

In der Abb. 37 wird deutlich, daß die beprobten Luftpakete der über die nordeuropäischen Randmeere ziehenden Luftmassen meist unterschiedliche Vorgeschichten besitzen, da sie, bedingt durch die in ihnen vorherrschende Windrichtung vor der Probennahme, verschiedene Landgebiete überquerten, wodurch sie unterschiedlich kontaminiert werden konnten. Als Beispiel sei die Luftmassenmehrfachbeprobung 17 angeführt. Die dazugehörige Luftprobe auf FS Alkor wurde am 22.9. um 1:40 UTC gezogen, die Luftprobe auf der Forschungsplattform am 22.9. um 9:40 UTC. Die Luftproben entsprechen zwar der gleichen Luftmasse, jedoch wird deutlich, daß sich das Luftpaket, das auf FS Alkor beprobt wurde, zum Zeitpunkt der Probennahme auf der Forschungsplattform schon viel weiter nördlich von dieser Probennahmestation befand.

Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe an den verschiedenen Probennahmeorten während des Nordsee-Experimentes

Die mittleren Ergebnisse der Probennahmen sind in Tab. 11 und in der Abb. 30 dargestellt. Die Einzelergebnisse der Luftkonzentrationen der eingehender untersuchten Verbindungen finden sich in ihrem zeitlichen Verlauf in den Abb. 38 und 39. Die vertikale Anordnung der Probennahmeorte entspricht wiederum dem Gang der Luftmassen über die Nordsee von West nach Ost, die Numerierung der Probennahmen wiederum den Luftmassenmehrfachbeprobungen.

Ein Vergleich der Verbindungen an verschiedenen Probennahmeorten mit der entsprechenden Substanzkurve am Forschungsschiff Alkor ergibt ähnliche Charakteristika im Kurvenverlauf. An allen Probennahmestationen sind die niedrigen Gehalte der anthropogenen Verbindungen bei nördlichen Windrichtungen (Tetrachlorethen (65): $< 60 \text{ ng/m}^3$, Trichlorethen (40): $< 20 \text{ ng/m}^3$, 1,2-Dichlorethan (29): $< 30 \text{ ng/m}^3$) zu erkennen, nur am Probennahmeort Westerhever liegen erhöhte Gehalte bei

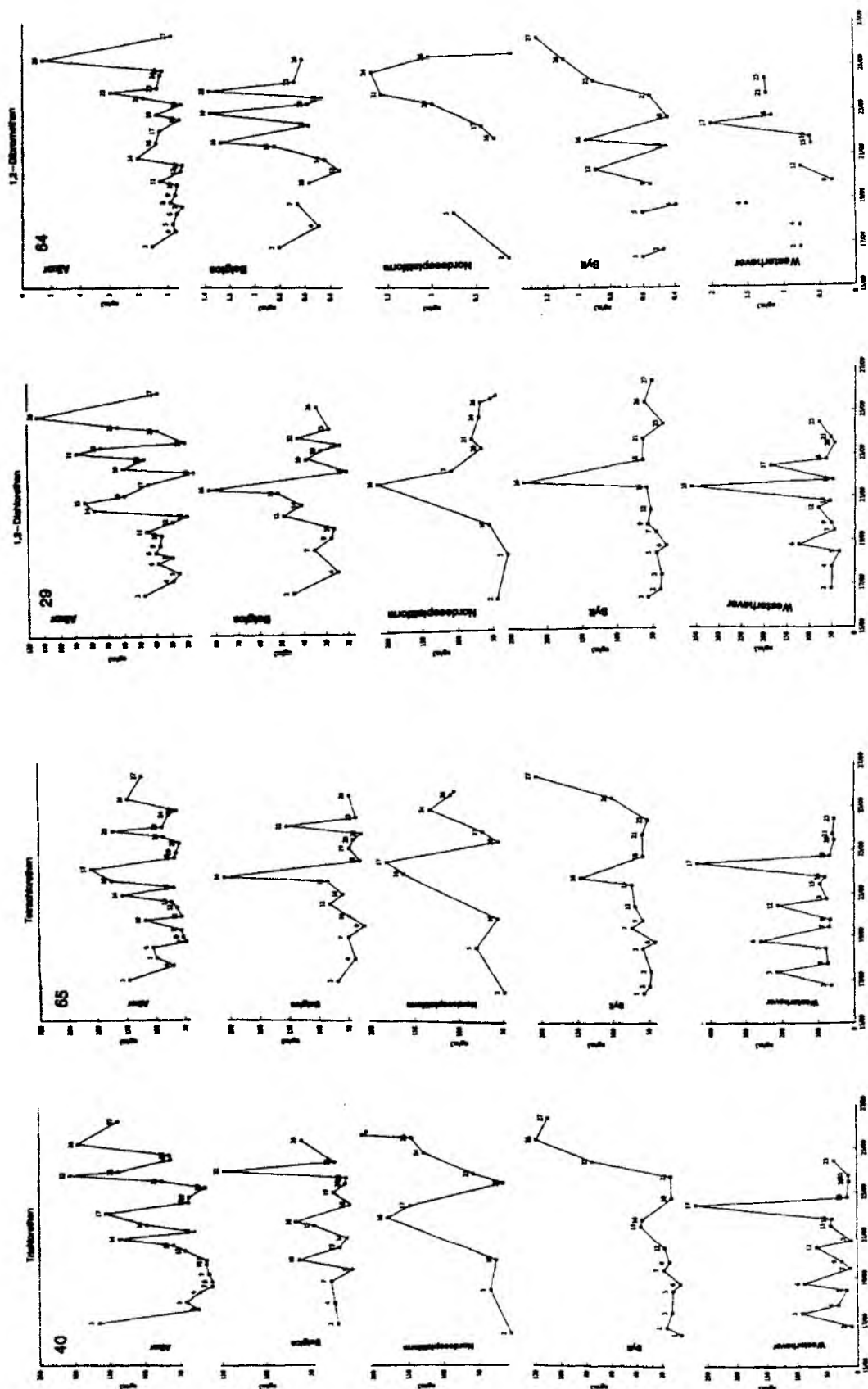


Abb. 38: Luftkonzentrationen (ng/m³) von Trichlorethan (40), Tetrachlorethan (65), 1,2-Dichlorethan (29) und 1,2-Dibromethan (64) an allen Probennahmestationen während des Nordsee-Experimentes (16.-27.9.1991).

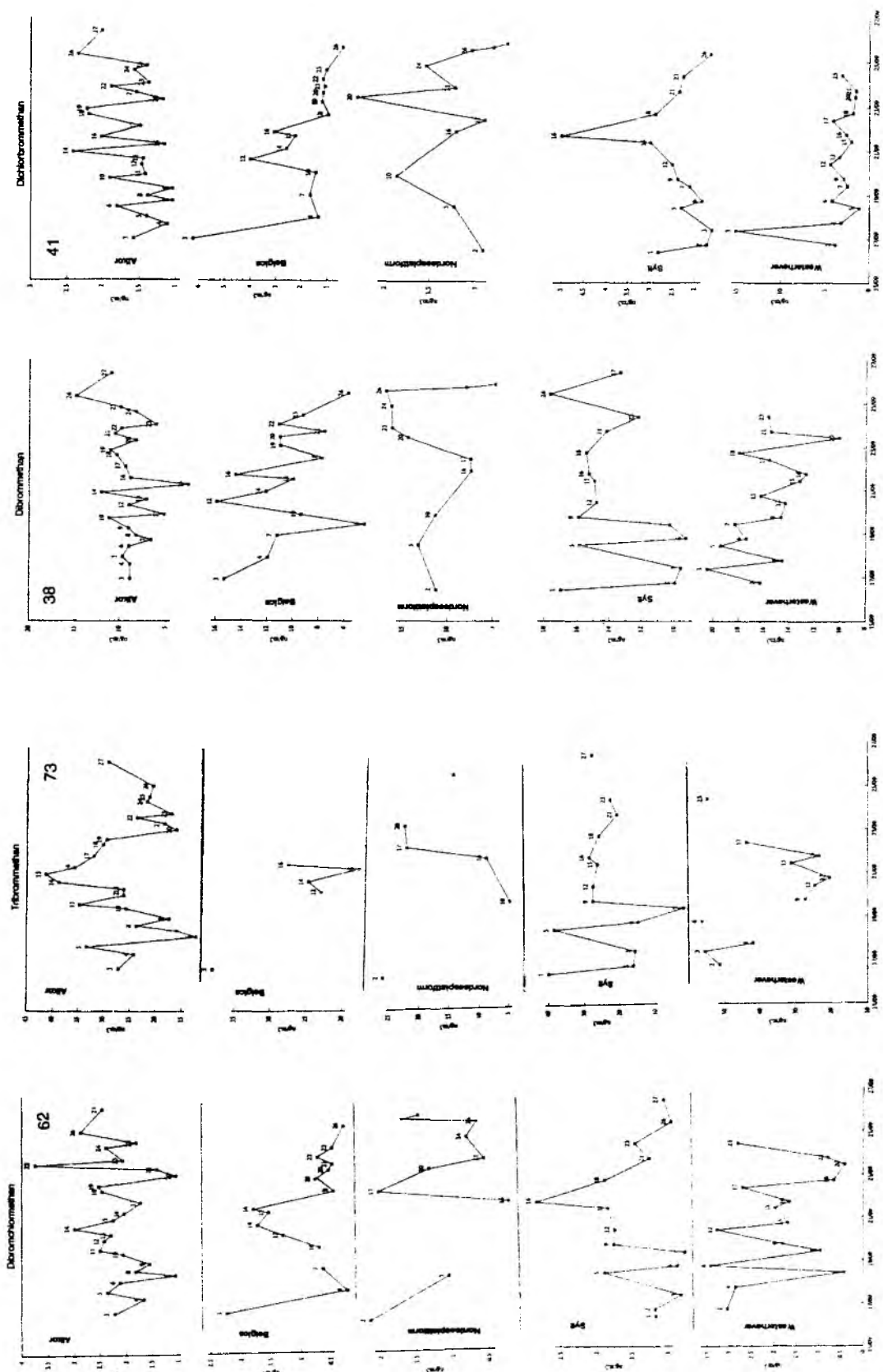


Abb. 39: Luftkonzentrationen (ng/m^3) von Dibromchlormethan (62), Tribrommethan (73), Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41) an allen Probennahmestationen während des Nordsee-Experimentes (16.-27.9.1991).

Nordwind vor. Bei südwestlichen und südlichen Winden sind die atmosphärischen Gehalte der anthropogenen Kontaminanten an allen Probennahmestationen erhöht (Tetrachlorethen (65): $> 100 \text{ ng/m}^3$, Trichlorethen (40): $> 100 \text{ ng/m}^3$, 1,2-Dichlorethan (29): $> 40 \text{ ng/m}^3$). Die Inversionswetterlage zwischen dem 20. und 22. ist ebenfalls an allen Probennahmeorten durch erhöhte Konzentrationen der Verbindungen zu erkennen.

Die Küstenstation auf Sylt zeichnet sich auch in diesem Experiment (vgl. Meßkampagne 3) durch einen relativ konstant niedrigen Gehalt der drei anthropogenen Verbindungen aus. Die einzige Ostwindsituation nach dem 25.9. brachte dort deutlich erhöhte Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen, da diese Luft vermutlich durch die norddeutschen Städte beeinflusst wurde. An der Küstenstation bei Westerhever wurden die höchsten Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen beobachtet. Die auf den ersten Blick rhythmisch erscheinenden Schwankungen der anthropogenen Kontaminanten an dieser Probennahmestation ließen sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen weder auf den Einfluß eines meteorologischen Parameters noch auf den Tagesgang der meteorologischen Bedingungen und auch nicht auf den Einfluß der Gezeiten zurückführen.

An allen Probennahmeorten war der Einfluß von Regen (inklusive Luftmassenwechsel) festzustellen, wie ein Vergleich der Substanzkurven mit den Feuchtekurven der Station (Abb. 36 d) zeigt, wobei Regenfälle wiederum an dem peakhaften Anstieg der Feuchtegehalte auf 100 % zu erkennen sind. Zum Beispiel regnete es an allen Stationen vor der Beprobung 18, und es fand ein Luftmassenwechsel statt, was sich in den nachfolgenden geringen Konzentrationen der Verbindungen widerspiegelt.

Zu den bromierten Verbindungen ist zu erwähnen, daß an den verschiedenen Probennahmestationen ebenfalls Einflüsse von Regenevents, Windrichtungswechseln und unterschiedlichen Luftmassen beobachtet werden konnten. An den Landstationen Westerhever und Sylt sind die Konzentrationen aller bromierten Verbindungen im Vergleich zu den Seestationen deutlich und unspezifisch (keine besonderen Abhängigkeiten von meteorologischen Parametern) erhöht. Sylt und Westerhever wiesen höhere Konzentrationen von Tribrommethan (73) und Dibrommethan (38) (Faktor 2-3) und um den Faktor 1,5 bis 2 höhere Konzentrationen von Bromdichlormethan (41) und Dibromchlormethan (62) auf (73: $> 22,7 \text{ ng/m}^3$, 38: $> 13,2 \text{ ng/m}^3$, 41: $> 2,3 \text{ ng/m}^3$, 62: $> 1,5 \text{ ng/m}^3$) als die Stationen FS Belgica und die Nordseeplattform in der offenen Nordsee (73: $< 17,4 \text{ ng/m}^3$, 38: $< 11,6 \text{ ng/m}^3$, 62: $< 1,3 \text{ ng/m}^3$, 41: $< 1,9 \text{ ng/m}^3$).

Eine Übersicht über die Gehalte der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen und Trichlorethen und vier bromierter Verbindungen in allen Luftproben der Meßkampagne 6 zeigt die Abb. 40. Hier sind die oben besprochenen Beobachtungen im Überblick zu entdecken:

- im Durchschnitt niedrigere Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen bei nördlichen Windrichtungen und erhöhte Konzentrationen bei südlichen Windrichtungen,
- im allgemeinen eine Konzentrationsabnahme der Verbindungen Tetrachlorethen und Trichlorethen und einiger bromierter Verbindungen beim Gang einer Luftmasse über die Nordsee und Zunahme der Konzentration an den Küsten,
- im Durchschnitt niedrige Gehalte aller Verbindungen an den Probennahmestationen der offenen Nordsee, FS Belgica und der Nordseeplattform,
- unspezifisch erhöhte Konzentrationen der bromierten Verbindungen an den Küstenstationen Sylt und Westerhever.

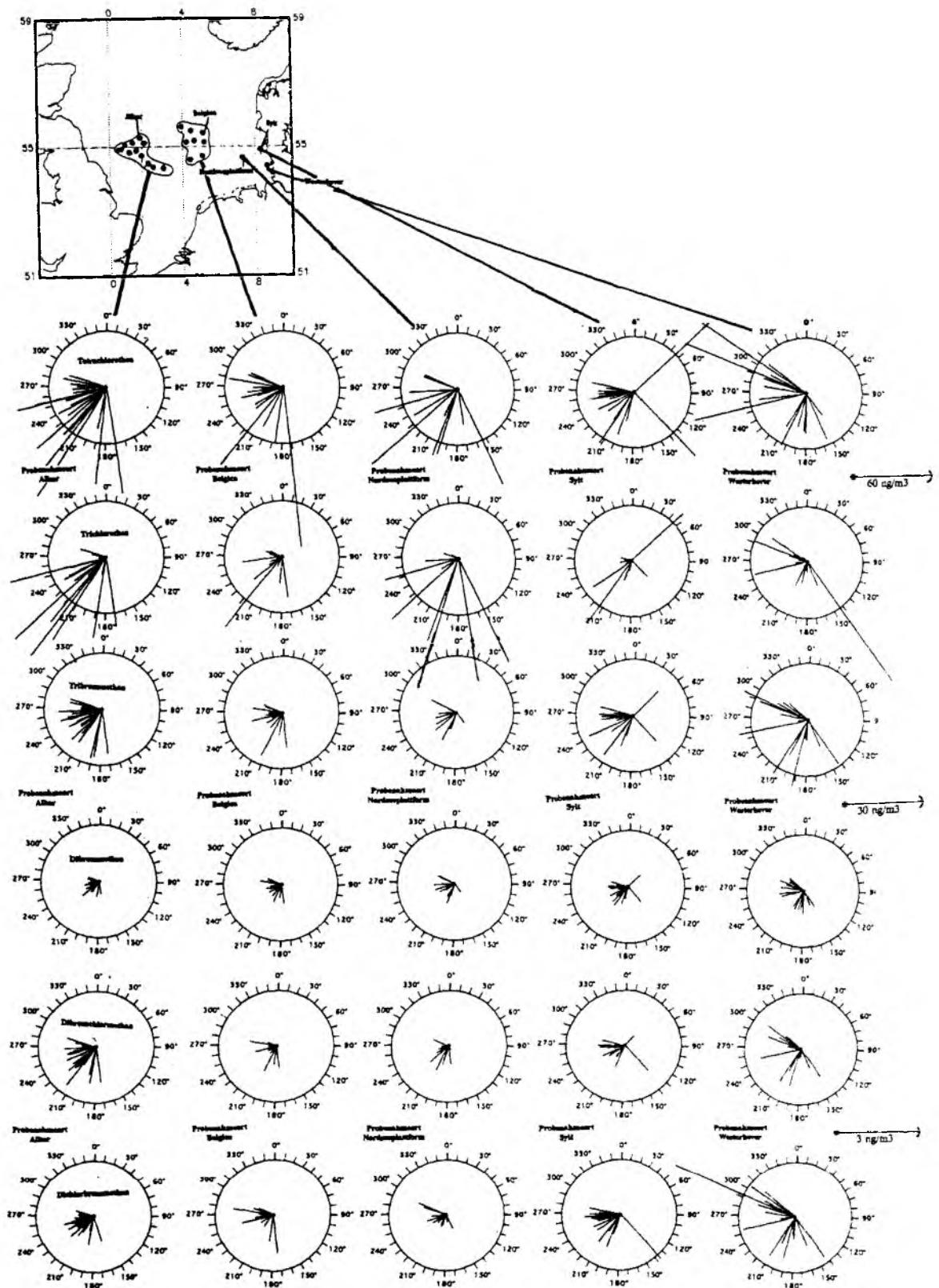


Abb. 40: Windrichtungsabhängige Darstellung der Luftkonzentrationen aller Proben von Tetrachlorethen, Trichlorethen, Tribrommethan, Dibrommethan, Dibromchlormethan, Bromdichlormethan während Probennahmekampagne 6.

6.1.7 Probennahmekampagne 7

In der Ostsee wurden im Frühjahr 1992 in der Kieler Förde am Leuchtturm Bülk und auf FS Alkor während einer Woche gleichzeitig Luftproben gewonnen, um hier den Einfluß der Landnähe auf das Substanzspektrum festzustellen und um eine weitere Probenserie der Ostsee zu Vergleichszwecken zu besitzen. Niedrige Luftdrucke und relativ hohe Windgeschwindigkeiten bei Winden aus nord-östlichen bis südlichen Richtungen bestimmten das Wetter während der Probennahmekampagne. (Probennahmeorte: Anhang 3, Abb. A3.3, Daten: Anhang 3, Tab. A3.4)

Wiederum zeigten sich hier für eine Frühjahrssituation die typischen durchschnittlich hohen Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40), 1,2-Dichlorethan (29) (65: 258 ng/m³, 40: 115 ng/m³, 29: 181,6 ng/m³). Auch die bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62) und Tribrommethan (73) wiesen hohe Werte auf (38: 11,4 ng/m³, 41: 4,3 ng/m³, 62: 2,4 ng/m³ und 73: 29,9 ng/m³). Sowohl an der Küste als auch auf der Ostsee fanden sich schwankende Konzentrationen aller Verbindungen. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Probennahmeorten war für Tribrommethan (73) festzustellen. Die Konzentrationen in der Atmosphäre der Kieler Förde (Küstenstationen) waren im Durchschnitt (73: 32,4 ng/m³) bedeutend höher als auf dem Wasser (73: 24,4 ng/m³). Die Konzentrationen der Verbindungen Tetrachlorethen, Trichlorethen und auch die des Tribrommethan waren während des Experimentes bei nördlichen Windrichtung im allgemeinen niedriger als bei Winden aus südlichen Richtungen, was besonders an der Landstation in der Kieler Förde festzustellen war.

6.1.8 Probennahmekampagne 8

Eine Sommersituation über der Ostsee wurde im Juli 1992 während einer Woche auf einer Seereise mit FS Alkor untersucht. Ca. 20 Luftproben wurden sofort auf dem Schiff analysiert. Die Probennahmeorte, Zeitpunkte und die auf FS Alkor festgestellten Windrichtungen sind in Abb. 4 im Anhang 3 dargestellt. Schönes Wetter mit hohen Lufttemperaturen und hohem Luftdruck dominierten die meteorologischen Bedingungen. Während der kurzen Dauer des Experimentes wechselte der Wind häufig die Richtung. Es wurden West-, Nord-, Ost- und Südwindssituationen über der Ostsee erfaßt. (Probennahmeorte: Anhang 3, Abb.4, Daten: Anhang 3, Tab. 4)

In diesem Experiment wurden vom Deutschen Wetterdienst auf der Grundlage des Europamodells 72h-Rückwärtstrajektorien für die 12 Uhr- und 18 Uhr-Termine der jeweiligen Probennahmestationen berechnet. Sie zeigen die Herkunft der beprobten Luftmassen (Abb. 44). Entsprechend der Erwartung zeigten kontinentale Luftmassen aus südlichen Richtungen erhöhte Trichlorethen (40) und Tetrachlorethen (65) -konzentrationen (40: > 50 ng/m³, 65: > 150 ng/m³). Am 3.7. wechselte die Windrichtung auf Nord und führte drei Tage lang kältere, sehr saubere Luft über die Ostsee. Die Temperaturdifferenz zwischen Luft und Wasser wurde negativ, was auf eine Labilisierung der atmosphärischen Grenzschicht und zunehmende Mischungshöhen deutet. Am 6.7. wurden auf FS Alkor östliche Winde festgestellt. Die Trajektorie der zugehörigen Luftmasse zeigte jedoch, daß Luft direkt aus der Arktis in die Gebiete der nordeuropäischen Randmeere strömte. Der Gehalt der Probe an leichtflüchtigen Kontaminanten war daher weiterhin sehr niedrig (40: < 10 ng/m³, 65: < 50 ng/m³). Die Konzentrationen der bromierten Verbindungen zeigten während der Meßkampagne starke Schwankungen und teilweise sehr hohe Konzentrationen (z.B. Tribrommethan (73): 7-42 ng/m³). Ihre durchschnittlichen Konzentrationen waren eher gering (73: 18,9 ng/m³).

6.1.9 Probennahmekampagne 9

Zu Vergleichszwecken wurden Kontinentalluftproben, die keinen direkten Einfluß von mariner Luft aufweisen, untersucht. Luftproben wurden in einer ländlichen Gegend (Hochneukirch) im stark industrialisierten Nordrhein-Westfalen im Mai und in einem Industrie- und Altlastengebiet in Sachsen (Bitterfeld) im August 1992 bei sehr warmem Wetter gewonnen. (Probennahmeorte: Anhang 3, Abb. 1; Daten: Anhang 3, Tab. 1)

In den Gebieten wurden sehr hohe Konzentrationen der anthropogenen Kontaminanten Tetrachlorethen (65: 759,5 ng/m³) und Trichlorethen (40: 297,3 ng/m³) nachgewiesen und in Bitterfeld zusätzlich die höchsten Konzentrationen von 1,2-Dibromethan (64: 7 ng/m³) und Bromdichlormethan (41: 19,8 ng/m³) während aller Meßkampagnen sowie sehr hohe Werte von Bromchlormethan (23: 8,9 ng/m³) und Trichlormethan (25: 438,0 ng/m³). Die Konzentrationen der Dichlorbenzene (90: 25,3 ng/m³, 91: 64,7 ng/m³) und die des 1,1,1,2-Tetrachlorethan (70: 9,6 ng/m³) zeigten ebenfalls die höchsten Werte während aller Meßkampagnen. Auch Tribrommethan (73: 24,8 ng/m³) war in den Luftproben in mittleren Konzentrationen vorhanden. Lokale Quellen (Altlastengrube) sind vermutlich die Ursache für die hohen Konzentrationen. Auffällig bei der Probennahme in Bitterfeld war, daß die Luftkonzentrationen der meisten Verbindungen im Laufe des Vormittags abnahmen.

6.2 Übersicht über die quantitativen Ergebnisse der Verbindungen

Im folgenden soll eine Übersicht über die atmosphärischen Konzentrationen der quantifizierten Verbindungen während der Meßkampagnen gegeben werden.

Chlorierte anthropogene Verbindungen

Während der Meßkampagnen wurden eine Reihe chlorierter und sehr wahrscheinlich anthropogener Verbindungen in der Atmosphäre der Nord- und Ostsee quantifiziert, über die im folgenden nur eine kurzer Überblick gegeben werden soll.

Typische Hintergrundkonzentrationen lagen für 1,1,2-Trichlorethan (55) im Frühjahr um 3 ng/m³, im Herbst bei 2 ng/m³ und stiegen in anthropogen kontaminierter Luft an der Nordsee auf Werte über 30 ng/m³. Die Konzentrationen der Dichlorbenzene über und an Nord- und Ostsee lagen für 1,3-Dichlorbenzen (90) zwischen 10 und 18 ng/m³ und für 1,4-Dichlorbenzen (91) zwischen 9 und 31 ng/m³. In Bitterfeld (Meßkampagne 9) wurden die höchsten Konzentrationen während der Meßkampagnen bestimmt (90: 26,8 ng/m³, 91: 83,5 ng/m³).

Die Konzentrationen von 1,1,1,2-Tetrachlorethan (70): 0,1-1 ng/m³ und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (77): 0,1-3 ng/m³ (77+78) stiegen in industriell kontaminierter Luft (Elbarmündung, Meßkampagne 2) auf die höchstgefundenen Konzentrationen von 9 ng/m³ (70) und 19 ng/m³ (77+78). Der Gehalt der Verbindung 77 ist nur ein Anhaltspunkt für die obere Konzentrationsgrenze der Verbindung, da sich der chromatographische Peak aus den Verbindungen 1,1,2,2-Tetrachlorethan (77) und Dijodmethan (78) zusammensetzt. Während der Meßkampagne 8 wurde die höchste Konzentration des als 1,1,2,2-Tetrachlorethan quantifizierten Doppelpeaks von 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Dijodmethan (77+78): > 30 ng/m³ in einem marinen Gebiet nachgewiesen.

Der Doppelpeak der Verbindungen 1,2,3-Trichlorpropan (79) und 1,3-Dibrom-1-propen (80), von denen letztere in der Atmosphäre wesentlich unwahrscheinlicher ist, wurde als 1,2,3-Trichlorpropan

quantifiziert. In anthropogen beeinflusster Luft der Elbemündung zeigten die Verbindungen den in dieser Arbeit bestimmten Maximalwert von 75 ng/m^3 . Typische Konzentrationen lagen in der marinen Atmosphäre der Kieler Förde und der Nordseeinsel Sylt bei 4 ng/m^3 mit einzel bestimmten Konzentrationsspitzen von über 10 ng/m^3 .

Die in der marinen Atmosphäre von Nord- und Ostsee durchschnittlich bestimmten Konzentrationen der Trichlorbenzene lagen für 1,2,4-Trichlorbenzen (100) zwischen 1 und 7 ng/m^3 und für 1,2,3-Trichlorbenzen (101) zwischen $0,1$ und 2 ng/m^3 . In der Hafenluft von Göteborg wurde der extreme Wert von 168 ng/m^3 bestimmt und in Särö der zweithöchste aller Meßkampagnen mit 68 ng/m^3 . Das deutet auf eine dortige Quelle hin. Die durchschnittlich niedrigsten Gehalte wurden im September über der Nordsee bestimmt (100: $1,2$ - $1,7 \text{ ng/m}^3$, 101: $0,7$ - $0,8 \text{ ng/m}^3$).

Die Hintergrundkonzentration von Trichlormethan (25) lag im Frühjahr bei 130 ng/m^3 und stieg in frisch anthropogen beeinflusster Luft um das Dreifache. Die höchste Konzentration von Trichlormethan wurde mit 928 ng/m^3 auf dem Kontinent bei Bitterfeld im August gemessen. In der Atmosphäre von Nord- und Ostsee wurden im Sommer sehr starke Konzentrationsschwankungen festgestellt, wobei der mittlere Gehalt mit 40 ng/m^3 deutlich unter dem der Frühjahrsluftproben liegt. In der Arktis wurden im Mittel 100 ng/m^3 (30 pptv) gemessen.

1,2-Dichlorethan (29), Trichlorethen (40) und Tetrachlorethan (65)

Die Hintergrundkonzentrationen (Konzentrationen in gering kontaminierten Luftmassen, die meist aus westlicher und nordwestlicher Richtung über Nord- und Ostsee gelangen) der anthropogenen Kontaminanten Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) und 1,2-Dichlorethan (29) zeigen saisonale Unterschiede. Im Frühjahr lagen die Hintergrundkonzentrationen von Tetrachlorethen (65) um 150 ng/m^3 , von Trichlorethen (40) um 30 ng/m^3 und von 1,2-Dichlorethan (29) bei 130 ng/m^3 . Im Herbst waren die Hintergrundkonzentrationen durchweg geringer. Für Tetrachlorethen wurden dann Werte um 60 ng/m^3 , für Trichlorethen Werte um 10 ng/m^3 und für 1,2-Dichlorethan um 40 ng/m^3 gemessen.

Die höchsten Konzentrationen der drei Verbindungen 1,2-Dichlorethan (29), Trichlorethen (40) und Tetrachlorethen (65) fanden sich in der Atmosphäre von Nord- und Ostsee im Frühjahr über der Elbemündung und der südlichen Nordsee bei südöstlichen Windrichtungen (Mittelwerte: 29: 340 (max. 570) ng/m^3 ; 40: 234 (max. 460) ng/m^3 ; 65: 467 (max. 630) ng/m^3) und in der Kieler Förde, im besonderen bei austauscharmen Bedingungen im Winter und Frühling (Mittelwerte: 29: 180 (max. 354) ng/m^3 ; 40: 105 (max. 667) ng/m^3 ; 65: 370 (max. 710) ng/m^3).

Tribrommethan (73), Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62) und 1,2-Dibromethan (64)

Die in dieser Arbeit quantifizierten bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64) und Tribrommethan (73) wiesen im Mittel über und an Nord- und Ostsee geringere Konzentrationen und geringere Konzentrationschwankungen auf als die anthropogen emittierten chlorierten Verbindungen.

Tribrommethan (73) war während der Meßkampagnen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, stets die bromierte Verbindung mit der höchsten Konzentration in den Luftproben, wobei der typische Konzentrationsbereich über Nord- und Ostsee zwischen 20 und 30 ng/m^3 lag. Im Durchschnitt

niedrigere Konzentrationen ($< 20 \text{ ng/m}^3$) wurden im Frühjahr in kontinental beeinflussten Luftproben der Nord- und Ostsee gefunden und im Herbst nach dem Durchgang von Regenfronten beobachtet. Im Hochsommer wurden während mehrerer Meßkampagnen extrem niedrige Werte von $< 10 \text{ ng/m}^3$ gemessen. Zu dieser Jahreszeit wurden auch die größten Konzentrationsschwankungen über Nord- und Ostsee beobachtet, wie zum Beispiel während der Meßkampagne 8 auf der Ostsee (73: $8,8\text{--}42,4 \text{ ng/m}^3$). In der Arktis wurden im Herbst 1991 im Mittel 18 ng/m^3 ($1,7 \text{ pptv}$) Tribrommethan in der Atmosphäre bestimmt. Auch hier waren die Konzentrationsschwankungen verhältnismäßig groß ($6\text{--}44 \text{ ng/m}^3$), und die höchsten Tribrommethankonzentrationen wurden in Luftproben bei Spitzbergen und in von Spitzbergen beeinflusster Luft gefunden.

Luftproben der nördlichen Ostsee und des Skagerraks (Meßkampagne 2) zeigten hohe Tribrommethankonzentrationen ($> 30 \text{ ng/m}^3$), wenn der Wind über ein in der Nähe gelegenes Küstengebiet streifte. Höhere Tribrommethankonzentrationen an küstenbeeinflussten Probennahmestationen zeigten sich auch während der Meßkampagne 6 (Sylt: $22,7 \text{ ng/m}^3$, Westerhever: $30,9 \text{ ng/m}^3$, FS Alkor: $26,0 \text{ ng/m}^3$, FS Belgica: $16,3 \text{ ng/m}^3$, Forschungsplattform Nordsee: $17,4 \text{ ng/m}^3$). Die höchsten beobachteten Tribrommethankonzentrationen während der Meßkampagnen fanden sich im Sommer an der schwedischen Westküste während Meßkampagne 4 auf der Halbinsel Särö (73: $> 80 \text{ ng/m}^3$).

Die typische Dibrommethan (38) -konzentration ($10\text{--}13 \text{ ng/m}^3$) lag im allgemeinen um einen Faktor 1,5 bis 2 unter der typischen Tribrommethankonzentration. Eine Ausnahme bildeten einige Proben in der Elbmündung (Meßkampagne 2: Proben 38, 41, 44, Abb. 32). Dort wurde der höchste Dibrommethangehalt der Meßkampagnen (38: 38 ng/m^3) in der Atmosphäre gemessen. Auch in der Atmosphäre von Särö (Meßkampagne 4) wies Dibrommethan sehr hohe Gehalte ($19,8 \text{ ng/m}^3$) auf. Das Verhältnis zwischen Tribrommethan und Dibrommethan betrug hier 4,4. Die Konzentrationsschwankungen des Dibrommethan waren im Sommer größer als im Herbst und Frühjahr, und die Konzentrationen der Luftproben lagen in den Sommermonaten meist niedriger (z.B. Meßkampagne 8: $6,8 \text{ ng/m}^3$). Dibrommethan wies im allgemeinen die gleichmäßigste Konzentrationsverteilung aller quantifizierten Verbindungen auf.

Der atmosphärische Gehalt von Dibromchlormethan (62) lag im allgemeinen zwischen $0,1$ und 3 ng/m^3 und zeigt erhöhte Werte in Küstengebieten (Meßkampagne 4 - Särö: $6,6 \text{ ng/m}^3$, Meßkampagne 2 - Elbmündung: $2,8 \text{ ng/m}^3$), höhere Gehalte im Winter (Meßkampagne 1 - Winter '90/91: $7,5 \text{ ng/m}^3$) sowie durchschnittlich niedrige Konzentrationen in den Herbst- und Sommermonaten (ca. 1 ng/m^3).

Auch die Konzentration des Dichlorbrommethan (41) lag im allgemeinen zwischen $0,1$ und 3 ng/m^3 . Die Verbindung zeigte höhere Gehalte in Küstengebieten (Meßkampagne 6 - Westerhever: $3,6 \text{ ng/m}^3$). Die höchsten Gehalte wurden im Hafen Göteborg ((Meßkampagne 4: $5,0 \text{ ng/m}^3$) und in einem Altlastengebiet bei Bitterfeld/Sachsen gefunden (Meßkampagne 9: $19,8 \text{ ng/m}^3$).

Typische Konzentrationen der Verbindung 1,2-Dibromethan (64) lagen über Nord- und Ostsee zwischen $0,5$ und $2,0 \text{ ng/m}^3$. Es zeigten sich erhöhte Werte in Küstengebieten (Meßkampagne 6 - Westerhever: $3,6 \text{ ng/m}^3$, Meßkampagne 7 -Leuchtturm Bülk: $4,4 \text{ ng/m}^3$) und in anthropogen beeinflusster Luft.

Tab. 12: Konzentrationen leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre (diese Arbeit und Literatur von 1972-1993).

1,2-Dichloroethan	Dibrommethan	Trichloroethan	Brennlichmethan	Dibromchlor-methan	1,2-Dibromethan	Tetrachlor-ethan	Tribrom-methan	Einheit	Ort und Zeit der Messung	Probennahme	Autor
56,5 (34,8 - 340)	11,0 (6,5 - 19,8)	35,6 (5,9 - 233,7)	1,6 (0,7 - 3,5)	1,9 (0,6 - 7,5)	0,9 (0,4 - 4,4)	110,8 (71,0 - 555,0)	21,8 (7,9 - 86,9)	ng/m ³	Nord- und Ostsee, Mittelwert (und Mittelwerte der Seegebiete)	Tenax GR	diese Arbeit
13,7 (8,5 - 82,7)	1,5 (1,5 - 9,9)	0,5 (1,1 - 42,8)	0,2 (0,1 - 0,8)	0,2 (0,1 - 0,9)	0,1 (0,1 - 0,6)	16 (10,3 - 80,6)	2,1 (0,8 - 8,3)	pptv	Nord- und Ostsee, Mittelwert (und Mittelwerte der Seegebiete)	Tenax GR	diese Arbeit
	2,8	8			0,1 - 0,8	66	27	pptv	Arktis, saubere Luft	Edelstahlkanister	Khalil & Rasmussen, 1993
	0,45 (0,008 - 1,82)		0,12 (0,007 - 0,29)	0,33 (0,01 - 1,00)			0,45 (0,02 - 1,19)	pptv	Spitzbergen, 9'92	Carbocieve S-III	Schall & Heumann, 1993
		3,7 (0,5 - 8,6)	3,8 (0,7 - 12,4)				6,3 (1 - 37,4)	pptv	Antarktis, 10-12 '87	Tenax GC	Raifehlhüter & Heumann, 1992
		0,9 - 1,31					0,91 - 2,18	pptv	Japan (Tsukuba), Küste	Tenax GC	Sharp et al., 1992
		< 20 - 400				100 - 900		ng/m ³	Portugal, 4 '90	Tenax TA, Aktivkohle	Frank et al., 1991
300 - 119000		800 - 18500				2200 - 70800		ng/m ³	Stadt Hamburg	Tenax TA	Bruckmann et al., 1988
							8 (1 - 12)	pptv	Arktis (1986-1987)	Edelstahlkanister	Barrie et al., 1988
	4,9 - 5,4									Edelstahlkanister	Rasmussen & Khalil, 1988
							6,39(A) 3,1(H)	pptv	Alaska (A), Hawaii (H) (1984-1987)	Edelstahlkanister	Cicerone et al., 1988
15 - 30 (<4)	2 (1 - 2)	5 - 10 (2 - 3)	0,3 (0,2)	0,3 (0,1)	0,3 (0,1)	15 - 30 (5 - 10)	2 (0,5 - 1)	pptv	Atlantik in (über PBL), Mittelwerte Frühjahr, Sommer 83/84	Tenax TA	Class & Ballschmied, 1988, 1986
	15		2	3	2		22	ng/m ³	marine Hintergrundkonzentration	Tenax TA	Class & Ballschmied, 1988
12 + 3						15 + 3		pptv	Nordhemisph. (NH), Südhemisph. (SH) (1982-1986)	Tenax TA	Class & Ballschmied, 1987
< 15	0,8	60	0,5	0,4		50	1,2	pptv	Kontinentale Luft mit marinem Einfluß	Tenax TA	Class & Ballschmied, 1987
10-30 (24)	1,0 - 2,4	< 5 - 30	0,2 - 1	0,1 - 1	<1	10 - 30 (20)	0,8 - 2,6	pptv	Marine Luft ohne kontinentales Einfluß aus dem Nord Atlantik (Nordsee)	Tenax TA	Class & Ballschmied, 1987
	0,8 - 4		0,1 - 1	0,1 - 0,6			0,6 - 8	pptv	Atlantik und abgelegene Küsten	Tenax TA	Class et al., 1986
		800 (< 100)				3360 (190)		ng/m ³	Bremen, (Atlantik, 4 '83)	gekühltes XAD-2	von Düssel & Thiemann, 1985
	2,7 (NH) 1,6 (SH)						0,85(NH) 0,58(SH)	pptv	Atlantik (50°N-75°S)	kryogene Anreicherung	Penkett et al., 1985
		19					26	pptv	Spitzbergen, Frühling		Berg, 1984
	15 (1 - 60)				1 - 37		15 (2 - 46)	pptv	Arktis (3, 4 '83) 474 ng Br/SCM, erste CHBr ₃ Messungen		Berg et al., 1984
						29		pptv	Ostpazifik (40°N-32°S)	Edelstahlkanister	Singh, 1983
37 (NH) 14 (SH)								pptv	Nordhemisph. (NH), Südhemisph. (SH)	kryogene Anreicherung	Singh et al., 1983
	1 - 7							pptv	Arktis (< 25 ng Br/SCM)	Aktivkohle, Adsorbens	Berg et al., 1983
168		80			15	337		ng/m ³	mariner Hintergrund, Pazifik	kryogene Anreicherung	Singh et al., 1982
489 - 6110		515 - 1208			122 - 450	1978 - 3998		ng/m ³	USA: 7 Großstädte (Mittelwerte)	kryogene Anreicherung	Singh et al., 1972
						34		pptv	Atlantik	Edelstahlkanister	Penkett, 1982
						56		pptv	Nordhemisphäre, über PIH	Edelstahlkanister	Rasmussen & Khalil, 1982
						5		pptv	Nordhemisphäre		Singh, 1978

7 Vergleich mit Literaturdaten

Nachdem in den 70er Jahren die ersten Messungen organischer chlorierter und fluorierter leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre durchgeführt wurden, wurden die Gehalte einer Reihe bromierter Verbindungen in verschiedenen Gebieten der Erde erst seit Beginn der 80er Jahre untersucht. Einen Überblick über die atmosphärischen Gehalte der Verbindungen und Meßkampagnen (Orte und Zeiträume) anderer Autoren finden sich in Tab. 12. Die Konzentrationsangabe der meisten Wissenschaftler ist pptv (Volumenanteile). Die Angaben in ng/m^3 , die in der vorliegenden Arbeit genutzt wurde, wurden mit Hilfe der idealen Gasgleichung (unter Standardbedingungen) auf pptv umgerechnet, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

$$1 \text{ pptv} = \frac{24,04}{M} \cdot \text{ng/m}^3 \quad (29)$$

pptv: Volumenanteile der Verbindung [dimensionslos]
M: Molekulargewicht der Verbindung [g/mol]
 ng/m^3 : Luftkonzentration der Verbindung [ng/m^3]

Die Gesamtergebnisse der Umrechnungen, die für die einzelnen Probennahmeabschnitte durchgeführt wurden, finden sich im Anhang 3 in Tab. 10. Die atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe über Nord- und Ostsee lagen in den Konzentrationsbereichen, die von anderen Autoren in verschiedenen marinen Gebieten bestimmt wurden. Häufig lagen sie an den unteren Grenzen der Literaturdaten (Ausnahme u.a. Tribrommethan). Die Daten der nichtkontaminierten Atmosphäre über Nord- und Ostsee entsprechen den von Class et al. (1988, 1986) bestimmten Hintergrundkonzentrationen der marinen atlantischen Atmosphäre sehr gut. Die von ihnen in atlantischen Küstengebieten gemessenen höheren Konzentrationen der bromierten Verbindungen (Class et al., 1986) wurden ebenfalls an Küsten der Nord- und Ostsee gefunden. Die extremen Gehalte bromierter Verbindungen, die zum Beispiel von Berg et al. (1984) in der Arktis nachgewiesen wurden, und extreme Werte chlorierter Verbindungen in Stadtluft (Bruckmann et al., 1988; von Düssel & Thiemann, 1985) wurden in dieser Arbeit in keinem Gebiet gemessen. Auch in der Kieler Fördeluft (vgl. Tab. 11, Probennahmekampagne 1) liegen die Konzentrationen deutlich unter denen anderer Großstädte.

Die in der Literatur zu findenden Hintergrundkonzentrationen der anthropogenen Verbindung Tetrachlorethen und Trichlorethen schwanken sehr stark. Die ersten Messungen der chlorierten Ethene Trichlorethen und Tetrachlorethen in der marinen Atmosphäre von Murray und Riley (1973) ergaben eine Hintergrundkonzentration von $< 10 \text{ ng/m}^3$. Durch die benutzte analytische Technik wurde möglicherweise zu wenig von dieser Verbindung wiedergefunden, da sie bei 250°C im Stickstoffstrom sicherlich nicht vollständig von der verwendeten Aktivkohle zu entfernen ist. Neuere Literaturdaten geben Hintergrundkonzentrationen der Nordhemisphäre zwischen 15 bis 40 pptv ($100\text{--}275 \text{ ng/m}^3$) (Class & Ballschmiter, 1986, 1987; Hov et al., 1984; Penkett, 1982; Singh et al., 1983) an.

Hov (1984) beobachtete eine Saisonalität der Verbindungen. Im Frühjahr lag in der norwegischen Arktis eine höhere Hintergrundkonzentration von Tetrachlorethen (38 pptv) vor als im Sommer (18 pptv), was er auf den sog. "Arktischen Nebel" (Transport schmutziger Luftmassen in die Arktis) zurückführte. Singh und Mitarbeiter bestimmten 1983 die atmosphärische Hintergrundkonzentration der Nordhemisphäre von 1,2-Dichlorethan (29) mit ca. 40 pptv und stellten 1992 in Kalifornien fest, daß die Gehalte der Luft aufgrund eingeschränkten Verbrauchs abgenommen hatten. Der gleiche Trend wurde von ihnen für Trichlorethen und Tetrachlorethen beobachtet.

Je nach Probennahmeort und Jahreszeit wurden im Rahmen dieser Arbeit durchschnittliche Hintergrundkonzentrationen von Tetrachlorethen zwischen $46,2 \text{ ng/m}^3$ (6,7 pptv) (arktischer Ozean im Herbst), 86 ng/m^3 (12 pptv) (zentrale Nordsee, westliche Winde im Herbst) und 155 ng/m^3 (22,5 pptv) (zentrale Nordsee, westliche Winde im Frühjahr) gemessen. Die im Rahmen dieser Arbeit häufig bestimmten Gehalte für 1,2-Dichlorethan ($< 30 \text{ pptv}$ im Frühjahr, $< 20 \text{ pptv}$ im Herbst) lagen ebenfalls unter den für die 80er Jahre angegebenen Hintergrundkonzentrationen, gleiches galt für Trichlorethen. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Hintergrundkonzentrationen der drei Verbindungen, die zu allen Jahreszeiten unter den mittleren atmosphärischen Gehalten der Nordhemisphäre der 80er Jahre lagen, können einen Rückgang der Emissionen widerspiegeln (s. Kap. 15.1). Zusätzlich sind die meteorologischen Parameter, die jahreszeitlichen Unterschiede und die Einflüsse des Probennahmeortes zu berücksichtigen, die in Kap. 10 näher erläutert werden.

8 Bilanz der bromierten Verbindungen

Es wurden mehrere bromierte Verbindungen in der Atmosphäre untersucht. Sie besitzen einen großen Anteil am Gehalt der gasförmigen organischen bromierten Verbindungen in der Atmosphäre (s. Kap. 1.3.1). Hier soll kurz auf eine Bilanzierung des organisch gebundenen Broms eingegangen werden.

Im September 1991 konnten durch die 6 quantifizierten, organischen Bromverbindungen 29 ng/m^3 gasförmigen, organischen Broms über dem arktischen Ozean erklärt werden (Tab. 13). Das entspricht in etwa dem Gehalt von 25 ng/m^3 (gasförmiges Gesamtbrom), den Berg und Mitarbeiter (1984) in den Herbstmonaten in der Arktis bestimmten (Frühjahrspeak von gasförmigem Gesamtbrom: 474 ng/m^3). Tribrommethan besaß damals den größten Anteil an organisch gebundenem Brom mit $38 \pm 10 \%$, gefolgt von Dibrommethan mit $29 \pm 6 \%$. In der vorliegenden Arbeit machte Tribrommethan mit 57% ebenfalls den größten Anteil aus, gefolgt von Dibrommethan mit 31% . Über der Nordsee lag zur gleichen Zeit der Bromgehalt der Atmosphäre, der durch die quantifizierten, organischen Bromverbindungen verursacht wurde, bei $36,3 \text{ ng/m}^3$, wobei wiederum Tribrommethan mit 58% den größten Anteil ausmachte, gefolgt von Dibrommethan mit 33% .

Leider wurde der Brommethangehalt der Atmosphäre während der Experimente nicht bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Verbindung die einzige ist, die einen weiteren wesentlichen Beitrag zum organischen, gasförmigen Bromgehalt der Atmosphäre über den nord-europäischen Randmeeren leistet. Sie würde die Bilanzen folglich ändern.

Tab. 13: Bilanz der bromierten organischen Verbindungen im arktischen Ozean und über der Nordsee im September 1991.

	Bromchlor- methan (23)	Dibrom- methan (38)	Trichlor- ethen (41)	Dibromchlor- methan (62)	1,2-Dibrom- ethan (64)	Tribrom- methan (73)	Gesamt in Atmo- sphäre
Arktis (9'91): ng/m ³	0,7	10,5	2,2	1,5	0,4	18,0	33
Arktis (9'91): ng Br/m ³	0,4	9,6	1,0	1,1	0,3	16,8	29,2
Arktis (9'91): % von Gesamt-Br	1,4	32,9	3,4	3,8	1	57,5	100
Nordsee (9'91): ng/m ³	0,5	9,1	1,6	2,2	1,3	26,0	40,7
Nordsee (9'91): ng Br/m ³	0,3	8,4	0,8	1,6	1,1	24,3	36,5
Nordsee (9'91): % von Gesamt-Br	0,8	23	2,2	4,4	3	66,6	100

9 Korrelationen der Verbindungen während der Meßkampagnen

Die signifikanten Korrelationen der Verbindungen ($> 0,7$) während der einzelnen Phasen der 9 Probennahmekampagnen sind im Anhang 3, Tab. 11 aufgelistet. Zwischen den drei Verbindungen Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) und 1,2-Dichlorethan (29) herrschten starke eindeutig positive Korrelationen während aller Meßkampagnen. Die bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62) und Tribrommethan (73) zeigten während der Meßkampagnen untereinander häufig sehr deutliche Zusammenhänge. Die bromierte Verbindung 1,2-Dibromethan (64) korrelierte hingegen häufiger mit den anthropogenen chlorierten Verbindungen.

In Abb. 41 sind einige Korrelationen aller Proben der Meßkampagne 2 (FS Alkor Seereise Nr. 17), die im Frühjahr 1991 in Ost- und Nordsee, und der Meßkampagne 6 (Nordsee-Experiment), die im Herbst in und an der Nordsee durchgeführt wurde, dargestellt. Die Abbildungen zeigen auftretende Korrelationen zwischen den Verbindungen, besondere Luftproben, und sie verdeutlichen jahreszeitliche Variationen.

Die Substanzen wurden im wesentlichen mit der anthropogenen Verbindung Tetrachlorethen und zum zweiten mit der hauptsächlich biogenen Verbindung Tribrommethan korreliert, um über etwaige Korrelationen gemeinsame Quellen der Verbindungen zu entdecken. In den Darstellungen sind einige markante Luftproben, die deutlich hervorgehobene Charakteristika aufweisen, markiert. So weisen die während der Probennahmekampagne 2 in der Elbmündung gezogenen Luftproben deutlich höhere Gehalte der meisten Verbindungen auf und sind in den Abbildungen mit Em gekennzeichnet. Die Proben der zentralen Nordsee und der mittleren Ostsee, die sich durch sehr niedrige Gehalte besonders der anthropogenen Verbindungen auszeichnen, wurden mit zN markiert.

Während der Meßkampagne 6 wurden die höchsten Gehalte der bromierten Verbindungen auf der Nordseeinsel Sylt und in Westerhever bestimmt. Diese Proben sind mit Wh, Sy gekennzeichnet. Auf FS Alkor wurden während dieser Meßkampagne ebenfalls Proben mit einer charakteristischen Zusammensetzung bei Südwind identifiziert und sind mit Al(S) gekennzeichnet.

Alle Verbindungen besaßen Hintergrundkonzentrationen über den Randmeeren, die im Herbst im allgemeinen geringer waren als im Frühjahr. Auch die durchschnittlichen Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen und Konzentrationsspitzen waren im Herbst kleiner als im Frühjahr,

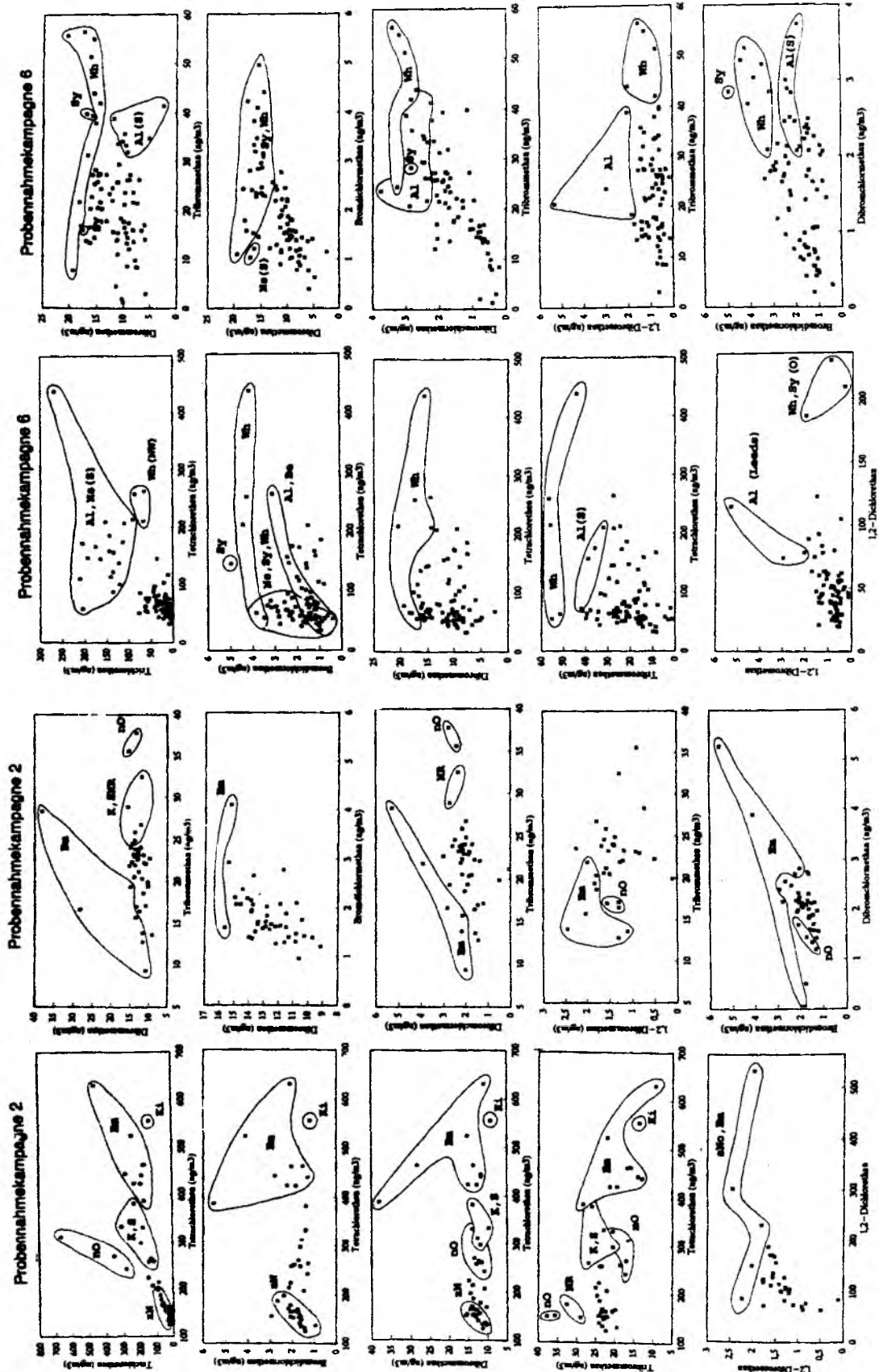


Abb. 41: Korrelationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe, Vergleich von Frühjahres- (Meßkampagne 2) und Herbstproben (Meßkampagne 6). Markierung besonderer Luftproben, Abk. entsprechen Probenahmeorten während der Meßkampagnen, Erläuterungen zu den Abk. finden sich in Tabelle 11.

während die bromierten Verbindungen zu beiden Jahreszeiten ähnliche Konzentrationen zeigten. Deren teilweise hohe Konzentrationen rühren von den Küsten her, wie es durch die Markierung der Luftproben in den Abbildungen (z.B. Meßkampagne 6: Westerhever (Wh)) deutlich wird. Die Konzentrationsschwankungen aller Verbindungen über der zentralen Nordsee sind im Herbst größer als im Frühjahr.

Die unterschiedlich charakterisierten Verbindungen Tetrachlorethen und Tribrommethan zeigten im Frühjahr eine entgegengesetzte Korrelation, was vorwiegend durch die Proben im Elbmündungsbereich verursacht wurde. Im Herbst (Probennahmekampagne 6) zeigten alle bromierten Verbindungen leichte gemeinsame Konzentrationsanstiege mit Tetrachlorethen. Die Korrelationen zwischen den bromierten Verbindungen und Tribrommethan (73) waren jedoch wesentlich stärker.

10 Meteorologische und regionale Einflüsse auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Im folgenden sollen die Einflüsse meteorologischer Parameter auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe über Nord- und Ostsee dargestellt und ihre Effekte auf Quellen, Transportprozesse und Senken, die während der Probennahmekampagnen beobachtet wurden, diskutiert werden. Die atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe können durch viele Faktoren wie Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur, Mischungshöhe, Luftmassenzusammensetzungen und lokale sowie regionale Einflüsse am Probennahmeort beeinflusst werden. Die Parameter überlagern einander und führen im Bereich von Nord- und Ostsee häufig zu gemeinsamen Effekten.

10.1 Lufttemperatur

Eine Zunahme der Temperatur kann lokale Quellen der leichtflüchtigen Verbindungen verstärken, indem die Verbindungen aufgrund ihres erhöhten Dampfdrucks verstärkt in die Atmosphäre gelangen. Andererseits kann eine Zunahme der Atmosphärentemperatur die photochemischen Abbauprozesse der leichtflüchtigen Verbindungen verstärken.

Die besonders während der Sommermonate auf Sylt beobachteten sehr hohen Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen 1,1,2-Trichlorethan und 1,4-Dichlorbenzen deuten, bei sonst niedrigen Konzentrationen anderer anthropogener Verbindungen, darauf, daß es dort lokale, temperaturabhängige Quellen für die Verbindungen gibt. Auch die Luftkonzentration des Dibromchlormethan (62) zeigt auf Sylt eine signifikante Korrelation mit der Temperatur (Anhang 3, Tab. A3.11).

Die ansonsten besonders während der Sommermonate beobachteten niedrigen Konzentrationen vieler chlorierter und bromierter Verbindungen über Nord- und Ostsee (Tab. 3) sind vermutlich zu einem kleinen Teil auf den durch die Temperatur beschleunigten Abbau durch OH-Radikale zurückzuführen. Während der Sommermonate tragen jedoch auch andere Effekte zum besseren Austrag der Verbindungen bei (z.B.: eine größere Konzentration von OH-Radikalen; eine intensivere troposphärische Vermischung, die zur Verdünnung der Verbindungen führt; stärkere UV-Strahlung, die photolytische Prozesse verstärkt).

Während Meßkampagne 8 (Ostsee) wurden erhöhte Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen festgestellt. Die Ursache dafür war, daß die kontinentalen Luftmassen, die immer erhöhte Konzentrationen der chlorierten anthropogenen Verbindungen auf-

wiesen, zu der Zeit höhere Temperatur besaßen. Generell kann festgestellt werden, daß der Einfluß der Temperatur auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre durch viele andere Einflußfaktoren wie Windrichtung, Herkunft der beprobten Luftmasse und atmosphärische Dynamik überlagert wird und der alleinige Temperatureffekt auf Quellen und Senken daher nicht deutlich wird.

10.2 Windrichtung

Die vorherrschende Windrichtung besitzt einen sehr starken Einfluß auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe über Nord- und Ostsee. Winde aus südlichen und östlichen Richtungen bringen meist anthropogen frisch kontaminierte Luft und Winde aus nördlichen und westlichen Richtungen Luft mit niedrigeren Konzentrationen der anthropogenen chlorierten Verbindungen über Nord- und Ostsee. Da die Gebiete der nordeuropäischen Randmeere von stark industrialisierten Staaten umgeben sind und unterschiedlich charakterisierte Küstenregionen besitzen, ist es auch von regionalen und lokalen Einflüssen des Probennahmeortes abhängig, welchen Einfluß die Windrichtung auf Konzentrationen in den Luftproben besitzt. Das soll an einigen Beispielen erläutert werden.

Die Luft der Proben, die während Meßkampagne 2 im Frühjahr über der Elbmündung bei südöstlichen Windrichtungen gezogen wurden, wies die höchsten Konzentrationen der meisten Verbindungen während der Meßkampagnen auf (Abb. 30). Hier führten die Großstädte Hamburg und Bremen, Industriestandorte in der Elbmündung sowie Ausgasungsprozesse aus der Elbmündung zu den höchsten Konzentrationen in den Luftproben. Abb. 42 verdeutlicht dies am Beispiel der Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40).

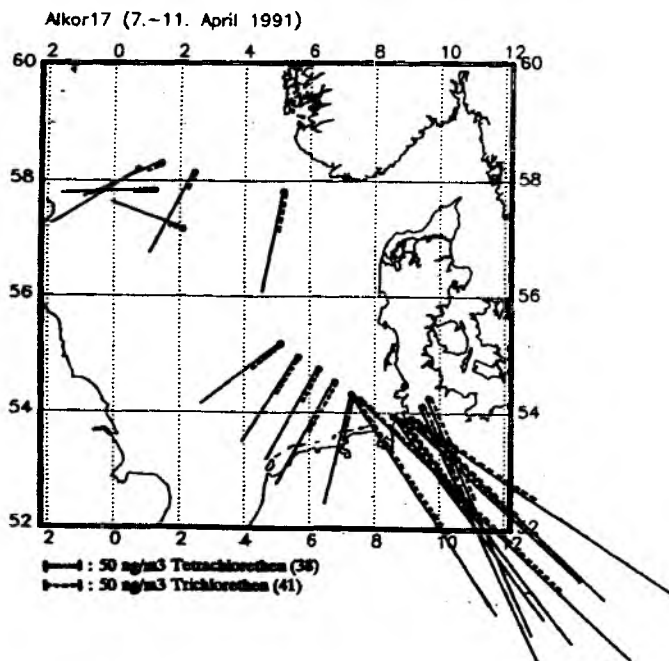


Abb. 42: Konzentrationen von Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) während Meßkampagne 2 (Frühjahr 1991) in der südlichen Nordsee und der Elbmündung. Die Länge der Linien gibt die Höhe der Konzentration an, die Richtung zeigt die Herkunft des Windes.

Abb. 43 zeigt die nach Windrichtungen gemittelten Konzentrationen der anthropogenen leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe während Meßkampagne 6 auf FS Alkor, die sich in der zentralen Nordsee befand. Auch hier ist zu erkennen, daß die Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) bei nördlicheren Windrichtungen kleiner und bei südlichen und südöstlichen Windrichtungen erhöht waren. Weiterhin wird der Einfluß der Stadt London und des Industriegebietes um Leeds und Manchester sichtbar (ca. 210-240° Herkunftsrichtung) sowie der Einfluß des Ruhrgebietes und der niederländischen Industriestädte (ca. 170-190° Herkunftsrichtung) (vgl. Abb. 31-40). Die anderen Verbindungen 1,2-Dichlorethan (29), Tribrommethan (73) und Dibrommethan (38)) zeigten dieses ausgeprägte Verhalten nicht (vgl. Abb. 40).

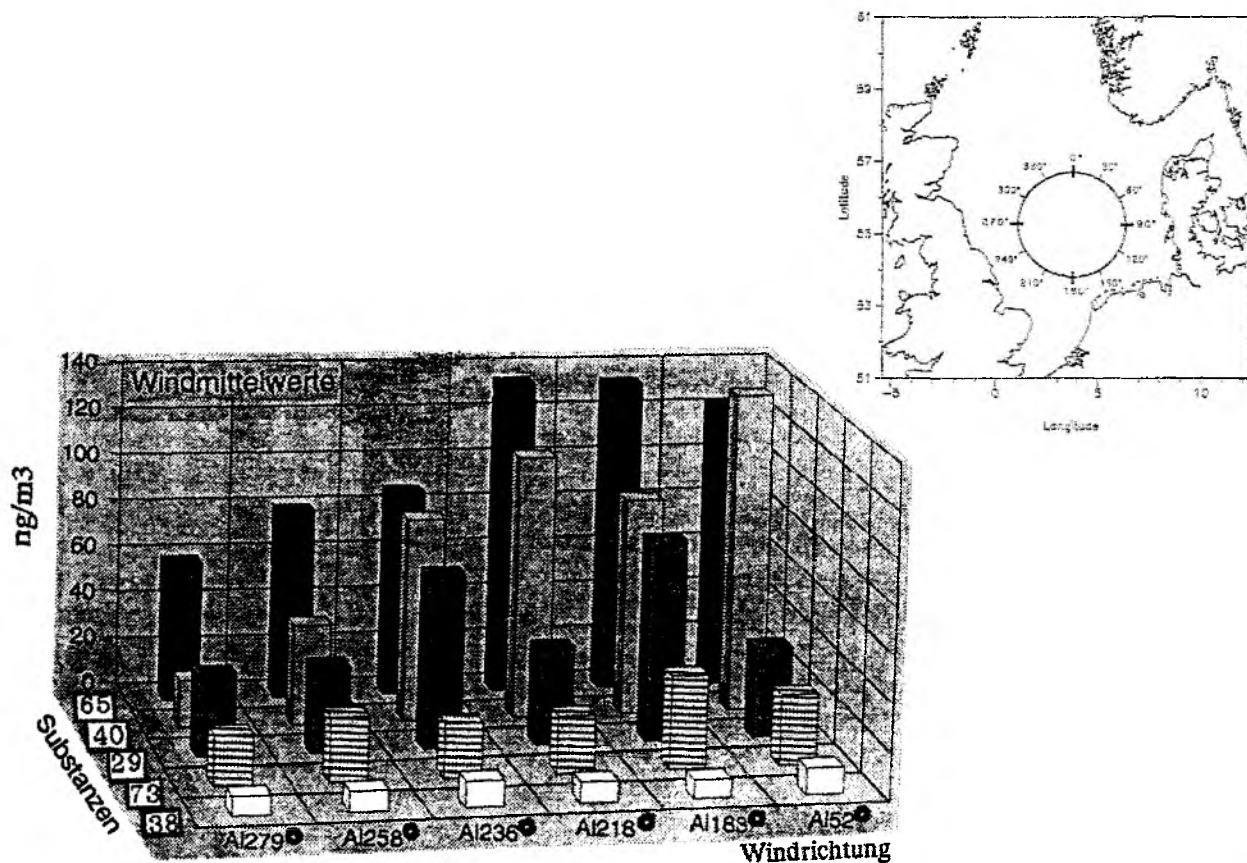


Abb. 43: Über verschiedene Windrichtungen (Herkunftsrichtung) gemittelte Luftkonzentrationen (ng/m³) leichtflüchtiger Verbindungen über FS Alkor während der Meßkampagne 6 (September 1991, zentrale Nordsee).

Allgemein konnte festgestellt werden, daß die Windrichtung auf die Luftkonzentrationen der bromierten Verbindungen über Nord- und Ostsee einen geringeren Einfluß besitzt als auf die chlorierten Verbindungen. Das deutet darauf hin, daß ihre Quellen gleichmäßiger über die Nord- und Ostsee-Region und die sie berührenden Luftmassen verteilt sind oder/und daß sie langsameren Abbauprozessen unterliegen. Es wurden jedoch auch Zusammenhänge beobachtet, die Aufschluß über lokale Quellen der Verbindungen geben. So wurden Zunahmen der Tribrommethankonzentration und der Konzentrationen einiger anderer bromierter Verbindungen in Luftproben festgestellt, wenn der Wind vor der Probennahme über Küstengebiete streifte (z.B. Meßkampagne 2, Proben 8 und 10, Kap. 6.1.2; Meßkampagne 4, Kap. 6.1.4) und die Küsten mit einer Reihe verschiedener Quellen als Herkunftsgebiete auswies (s. Kap. 10.8).

Am Beispiel der Proben vom Kieler Leuchtturm können die geringeren Gehalte chlorierter und bromierter Verbindungen bei nördlichen Windrichtungen beobachtet werden. Erhöhte Konzentrationen chlorierter und bromierter Verbindungen bei südlichen Windrichtungen weisen die Stadt als Quelle für die Verbindungen aus. In der Kieler Förde konnte keine eindeutige Abhängigkeit der Atmosphärengehalte von der Windrichtung beobachtet werden (z.B. Abb.31), was auf die Verwirbelung der Luft aufgrund der Bebauung sowie auf lokale Quellen zurückgeführt werden kann.

Generell zeigt sich, daß die Windrichtung bedeutend für den Einfluß lokaler und regionaler Quellen auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe ist, und sie gibt einen deutlichen Anhaltspunkt für die Herkunft der beprobten Luftmassen.

10.3 Luftmassen

Während der Meßkampagnen (z.B. 2, 6, 8) war festzustellen, daß Winde aus südlichen und östlichen Richtungen anthropogen kontaminierte Luftmassen aus Deutschland, den Benelux-Ländern, Frankreich und aus Großbritannien über die Seegebiete tragen, die stets erhöhte Gehalte der Verbindungen Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) und 1,2-Dichlorethan (29) enthalten.

Während der Meßkampagne 6 im Herbst über der zentralen Nordsee zeigten beispielsweise die anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen und Trichlorethen korrelierende Konzentrationsprofile und hohe Konzentrationen, die jedesmal mit einem Wechsel auf südlichere Windrichtungen und mit dem Durchzug einer wärmeren Luftmasse verbunden sind (vgl. Abb. 35, Kap. 6.1.6). Die Windrichtungen deuten bei den Proben 3, 21-23 und 26 darauf, daß die dort gemessenen Kontaminanten aus den Industriegebieten Mittelenglands und der Großstadt London stammen. Die Proben 14-17 zeigen Winde aus direkter südlicher Richtung, die vermutlich Luftmassen heranführten, die auf dem europäischen Kontinent kontaminiert wurden. Das Verhältnis der beiden Hauptkontaminanten Tetrachlorethen (65) zu Trichlorethen (40) beträgt in den Proben 3, 21-23 und 26 mit "englischer Luft" durchschnittlich 1,1 und in den Proben 14-17 mit kontinentaler Luft 1,7. Das deutet entweder auf unterschiedliche Quellstärken der Verbindungen in den Regionen oder auf eine stärkere Senke für das Trichlorethen in der kontinentalkontaminierten Luftmasse. Da die kontinentale Luftmasse noch weitaus stärker verschmutzt war als die Luft, die aus England stammte, ist es sehr gut möglich, daß Trichlorethen in dieser photochemisch aktiveren Luftmasse (z.B. mehr Kohlenwasserstoffe, dadurch mehr OH-Radikale und höhere Temperaturen) schneller abgebaut wurde.

Winde aus nördlichen und nordwestlichen Richtungen bringen meist nordatlantische subpolare und polare Luftmassen mit niedrigeren Konzentrationen der Verbindungen in die Gebiete der Nord- und Ostsee. Eine Interpretation der Luftkonzentrationen aufgrund der vorherrschenden Windrichtung kann jedoch manchmal zu Fehleinschätzungen der Situation führen.

So konnten während der Meßkampagne 8 kontinentale und arktische Luftmassen zunächst nur anhand berechneter Trajektorien (Deutscher Wetterdienst) identifiziert werden. In Abb. 44 sind im oberen Bild die Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen und Trichlorethen der Proben der Meßkampagne 8 dargestellt. Die unteren sechs Bilder A bis F zeigen anhand der 72h-Rückwärtstrajektorien die Herkunft der beprobten Luftmassen. In der oberen Grafik sind die Proben den Trajektorien A-F zugeordnet. Erwartungsgemäß hohe Gehalte der anthropogenen Verbindungen wurden bis zum 3.7. in kontinentalen Luftmassen aus vorherrschend südlichen Windrichtungen, und niedrige Gehalte wurden in den folgenden polaren Luftmassen aus nördlichen Richtungen beobachtet. Am 6.7. wurden auf FS Alkor östliche Windrichtungen festgestellt. Ohne die zur Verfügung stehende Trajektorie würde man auf die Herkunft der Luft aus Nord-Ost Europa

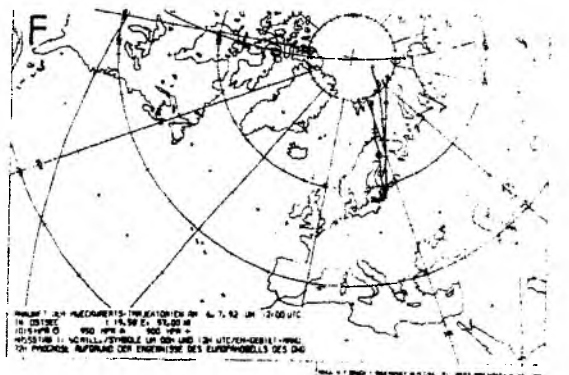
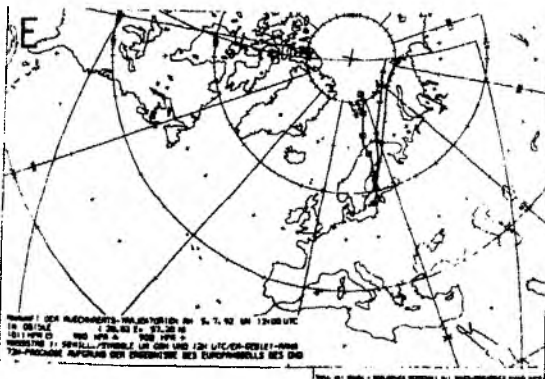
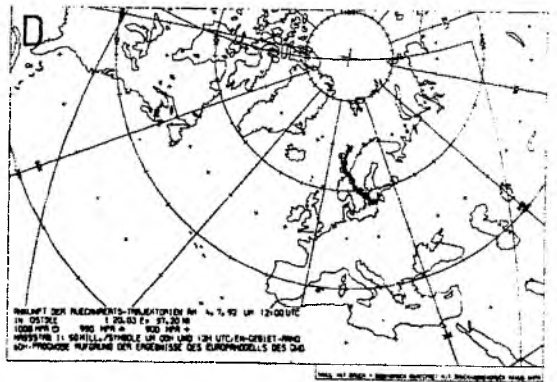
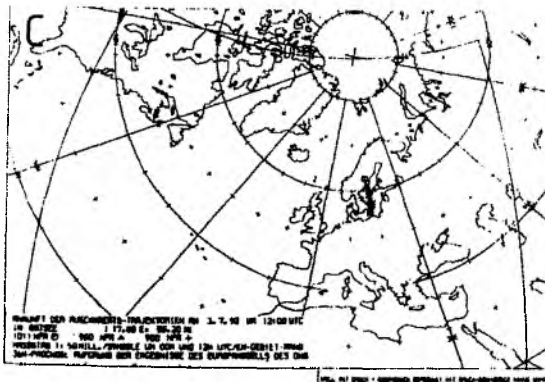
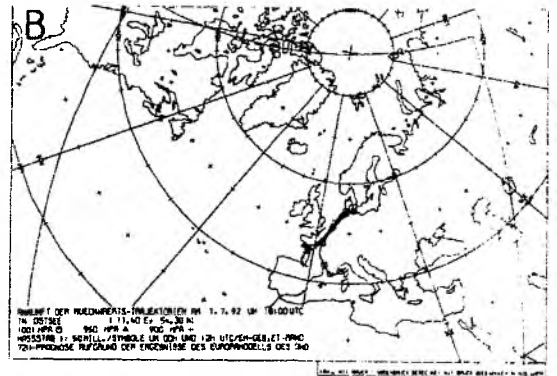
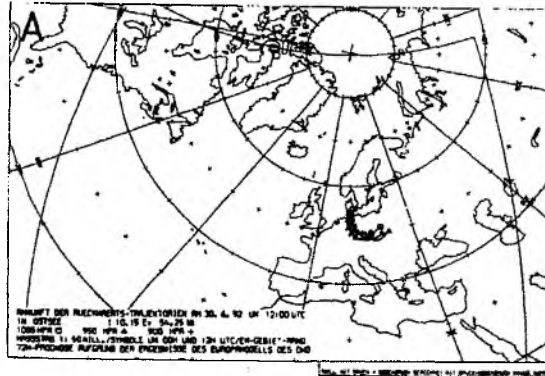
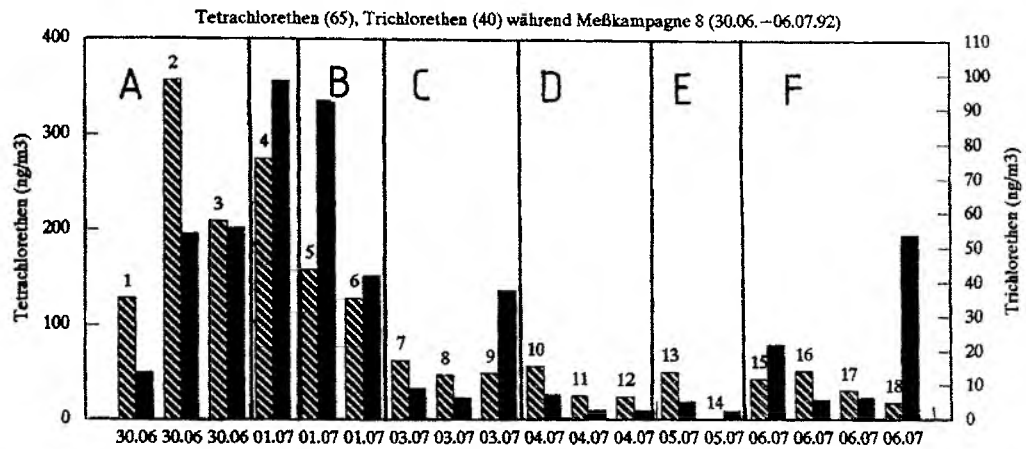


Abb. 44: Konzentrationen von Tetrachlorethen (65, schraffiert) und Trichlorethen (40) während Meßkampagne 8 (30.6.-6.7.1992). Die Herkunft der beprobten Luftmassen (Abb.: A-F) wird durch die 72h Rückwärts-trajektorien, die vom Deutschen Wetterdienst berechnet wurden, angezeigt.

schließen und eine hohe Kontamination erwarten, wie es zum Beispiel während der Probennahmekampagne 2 für die Proben 4, 5 und 6 in der nördlichen Ostsee beobachtet wurde (Abb. 32). Der Gehalt der Proben war jedoch sehr niedrig, und anhand der Trajektorie F war deutlich zu erkennen, daß die Luftproben einer arktischen Luftmasse entstammten. Dadurch konnten die niedrigen Gehalte der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) erklärt werden. Neben der Luftmassenidentifizierung über Trajektorien war die Luftmasse also auch an der Konzentration der anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) zu erkennen. Dies ist ein Beispiel dafür, daß die beiden Verbindungen nutzbringend als Luftmassentracer im Nord- und Ostseebereich eingesetzt werden können.

Die bromierte Verbindung Tribrommethan ist in arktischen und polaren Luftmassen z.B. während der Meßkampagne 6 (Nordsee, Herbst 1991) in variablen Konzentrationen enthalten, die im Durchschnitt geringer sind (ca. 20 ng/m³) als die Gehalte in wärmeren subpolaren Luftmassen (ca. 30 ng/m³). Im Frühjahr (Meßkampagne 2) wurden im Durchschnitt niedrigere Konzentrationen des Tribrommethan in kontinental beeinflussten Luftproben über Nord- und Ostsee gefunden. Das spricht dafür, daß das meiste Tribrommethan in ozeanisch beeinflussten Gebieten in die Atmosphäre gelangt und erhöhte Konzentrationen der Verbindung mit marinen warmen Luftmassen in die Seegebiete gelangen.

Der Luftmasseneinfluß auf die Konzentrationen der bromierten Verbindungen war weniger deutlich, als er für die chlorierten Verbindungen beobachtet wurde. So zum Beispiel enthielten auch arktische Luftmassen in den Sommermonaten große Mengen Tribrommethan (Meßkampagnen 4 und 8). Der Luftmasseneinfluß wird bei diesen Verbindungen von einer Reihe anderer Effekte überdeckt, wobei lokale und regionale Quellen die größte Bedeutung besitzen.

Transport arktischer Luftmassen in die nordeuropäischen Randmeere

Anhand der Verbindungen Tetrachlorethen und Trichlorethen soll gezeigt werden, daß ihre Konzentrationen und Konzentrationsverhältnisse dazu genutzt werden können, den Transport arktischer Luftmassen in die Region der Ost- und Nordsee zu beschreiben.

Die während des Nordsee-Experimentes (Meßkampagne 6) gleichzeitig beprobten Luftmassen über dem arktischen Ozean (Meßkampagne 5) zeigten erwartungsgemäß sehr geringe Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen, und die Konzentrationsverhältnisse von Tetrachlorethen zu Trichlorethen waren häufig größer als 10 (max. 65) (Tab. 15, Probe 4; Abb. 47). Die lange Verweilzeit (mehrere Wochen oder Monate) der über den arktischen Ozean transportierten kontaminierten Luftmassen, die meist ein Konzentrationsverhältnis zwischen 1 und 2 aufweisen, führt zum gemeinsamen Abbau der anthropogenen Verbindungen. Mit der Formel für den Abbau organischer Spurenstoffe (Formel 10, Kap. 2.3.2), die Aufschluß über sich verändernde Konzentrationsverhältnisse in photochemisch alternden Luftmassen gibt, wurde berechnet, daß eine Luftmasse, die ähnliche Mengen der beiden anthropogenen Verbindungen enthält und dem atmosphärischen Abbau durch OH-Radikale unterworfen ist (angenommene Konzentration der OH-Radikale: 5×10^5 Moleküle/cm³, s. Kap. 2.3.2), nach 26 Tagen das in der Arktis im September 1991 durchschnittlich beobachtete Konzentrationsverhältnis von 10 zeigt.

Luftmassen aus der Arktis werden innerhalb von ca. 4 Tagen in das Gebiet der Nord- und Ostsee transportiert. In dieser Zeit steigt das Konzentrationsverhältnis von 10 auf 14. Während Meßkampagne 6 zeigten zum Beispiel die Luftproben 7 und 8 auf FS Alkor dieses Konzentrationsverhältnis und könnten durch den Transport arktischer Luftmassen in den Bereich von Nord- und

Ostsee erklärt werden. Die Trajektorien der Meßkampagne (Anhang 3, Abb.5) zeigen die Kanadische Arktis als Ursprungsort der Luftmassen an.

10.4 Atmosphärische Schichtung

Die Durchmischung der atmosphärischen Grenzschicht und deren Mischungshöhe besitzen einen Einfluß auf die Konzentrationen der Verbindungen. Am Erdboden in die Atmosphäre entlassene flüchtige Verbindungen können sich bei höher reichenden Durchmischungen der atmosphärischen Grenzschicht stärker verdünnen als bei niedrigen Mischungshöhen. Stabile Schichtung und niedrige Mischungshöhen führen zu einer Anreicherung der organischen Spurenstoffe über Nord- und Ostsee, und eine intensivere atmosphärische Durchmischung mit steigenden Mischungshöhen führt zu niedrigeren Konzentrationen der Verbindungen.

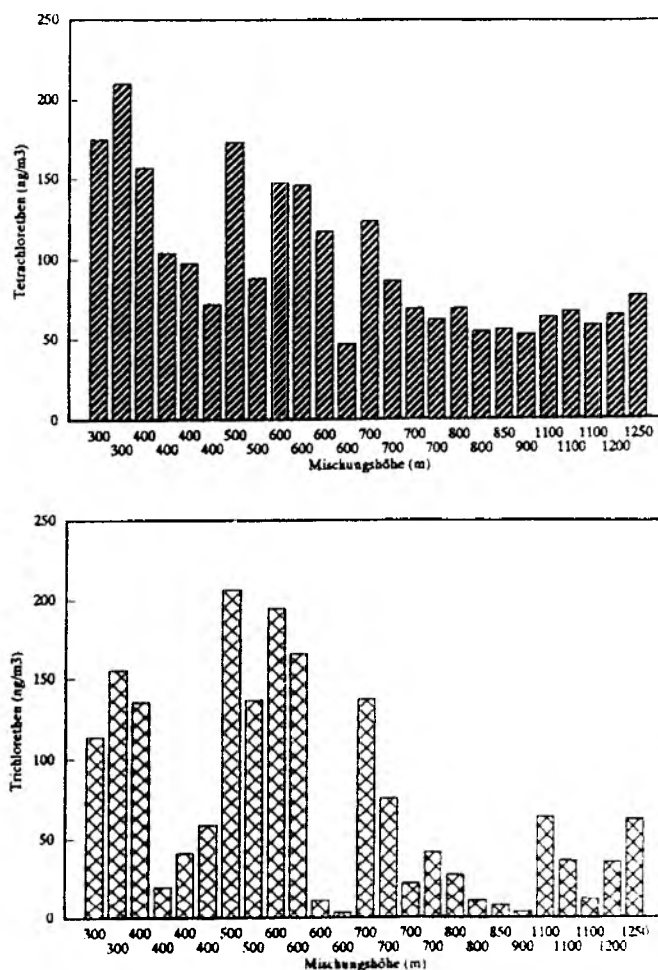


Abb. 45: Tetrachlorethen (65)- und Trichlorethen (40)- luftkonzentrationen (ng/m³) in Abhängigkeit von der Mischungshöhe über FS Alkor (zentrale Nordsee, Herbst 1991, Meßkampagne 6).

Die hohen und relativ konstanten Gehalte der bromierten und chlorierten Verbindungen in Luftproben des Frühjahrs und die starken Schwankungen der Gehalte in Sommer- und Herbstproben können unter anderem durch die unterschiedlichen Durchmischungen der atmosphärischen Grenzschicht und unterschiedliche Mischungsschichthöhen erklärt werden. Stabile atmosphärische Schichtungen in der Frühjahresatmosphäre über den Meeren ($T_{\text{Luft}} - T_{\text{Wasser}} > 0$) und niedrige Mischungshöhen führen zur Anreicherung der Verbindungen, während labile Schichtungen im Sommer und Herbst zur stärkeren Verdünnung der Verbindungen in der Atmosphäre führen.

Inversionen erhöhen die atmosphärischen Gehalte aller Verbindungen stark, wie es während Meßkampagne 6 zum Beispiel während einer Inversionswetterlage über der Nordsee (Abb. 35, Proben 14-17) beobachtet wurde. Abb. 45 zeigt den generellen Zusammenhang der Mischungsschichthöhe während dieses Experimentes und den Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) -konzentrationen. Höhere Mischungsschichthöhen beinhalten im allgemeinen geringere Konzentrationen der Verbindungen.

Während der Meßkampagne wurde beobachtet, daß Luftmassen aus nördlichen Richtungen trotz niedriger Mischungshöhen geringe Konzentrationen der Verbindungen aufweisen können. Der Einfluß der Luftmassenherkunft auf die Gehalte der anthropogenen Verbindungen in hintergrundbelasteter Luft über der Nordsee ist somit größer als der Einfluß der Mischungshöhe. Bei Luftmassen aus südlichen Richtungen besitzen die Mischungshöhen einen deutlicheren Einfluß, da hier lokale Quellen zu einer stärkeren Anreicherung der Verbindungen in der stabilen Grenzschicht führen können.

Bei zunehmenden Mischungshöhen, die häufig mit einem Frontendurchgang verknüpft sind, können im allgemeinen auch weitere Prozesse zur Verdünnung der enthaltenen Spurenstoffe führen, wie zum Beispiel ein Luftmassenwechsel von kontinental beeinflusster schmutziger Luftmasse zu nordatlantischer Reinluftmasse oder eine Zunahme der Windgeschwindigkeit.

10.5 Windgeschwindigkeit

Die Zunahme der Windgeschwindigkeit kann zu einer Zunahme der Konzentrationen leichtflüchtiger Verbindungen in der Atmosphäre führen, indem Quellen verstärkt werden, und sie kann zu einer Abnahme der Konzentrationen führen, indem die emittierten Verbindungen mit zunehmender Windgeschwindigkeit durch Reinluft verdünnt werden. So könnten auch die zunehmenden Windgeschwindigkeiten nach der Inversionswetterlage über der Nordsee während der Meßkampagne 6 die Ursache für die Verdünnung aller in der Luft enthaltenen Spurenstoffe (Abb. 35) mit herantransportierter Reinluft sein. Während der Meßkampagnen wurde im allgemeinen beobachtet, daß die Konzentrationen der chlorierten und der bromierten Verbindungen über den offenen Meeren abnehmen, wenn die Windgeschwindigkeiten zunehmen (s. Kap. 12.3). Nur für Dibrommethan wurden Konzentrationszunahmen beobachtet.

Der Effekt der Windgeschwindigkeit auf die atmosphärischen Konzentrationen der Verbindungen wird jedoch wiederum von anderen meteorologischen Ereignissen überlagert. Zum Beispiel wurde eine Erhöhung der Konzentrationen von Trichlorethen (40) und Bromdichlormethan (41) bei zunehmenden Windgeschwindigkeiten in der Kieler Förde während Meßkampagne 7 beobachtet. Die Zunahme der Windgeschwindigkeit war zusätzlich mit Änderungen der Windrichtung gekoppelt, und die Ursache für die Erhöhungen der Konzentrationen war die Zufuhr von Kieler Stadtluft aus südlichen Richtungen.

Auch dieser meteorologische Effekt ist also nur in Verbindung mit den anderen Parametern wie Windrichtung, Luftmasse, Mischungsschichthöhe zu verstehen.

10.6 Regen

Während des Nordsee-Experimentes (Meßkampagne 6) wurden die Regenfälle auf FS Alkor dokumentiert. Es regnete 7 mal in den 10 Tagen des Experimentes, insgesamt 27,7 mm. Bei allen quantifizierten Verbindungen konnte charakteristischerweise eine Abnahme der atmosphärischen Gehalte nach den Regenfällen beobachtet werden (Abb. 35).

Die Konzentrationsabnahmen können daher rühren, daß die Verbindungen durch den Regen ausgewaschen werden oder nach dem Regen in ihrem Gehalt reduziert sind, weil sich nun eine andere Luftmasse über der Probennahmestelle befindet. Frontensysteme verursachen zudem häufig eine stärkere vertikale Durchmischung der planetarischen Grenzschicht, was ebenfalls eine Verdünnung der enthaltenen Spurenstoffe bewirkt.

In den folgenden Berechnungen wurde zunächst davon ausgegangen, daß die beobachteten Konzentrationsabnahmen allein auf den Regen zurückzuführen sind. Für alle Probenpaare (Probe vor und Probe nach Regen) wurden die Luftkonzentrationsdifferenzen der atmosphärischen Grenzschicht (mittlerer Wert für den Beobachtungszeitraum von 10 Tagen: 700 m) zusammengerechnet und als Konzentration des Regens angenommen. Der so berechnete praktische Austrag der Verbindungen wurde mit dem theoretisch berechneten verglichen. Tab. 14 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen. Die beobachtete Auswaschmenge (Formel 6) und der Auswaschquotient (Formel 7) liegen 4-5 Größenordnungen über den theoretischen Werten. Damit wird deutlich, daß ein Herantransport geringerer kontaminierter Luftmassen (gilt besonders für die anthropogenen chlorierten Verbindungen nach Wechsel der Windrichtung von Süd auf West), verbunden mit einer stärkeren vertikalen Durchmischung, den größten Teil der Konzentrationsabnahmen über FS Alkor verursacht.

Als Beispiel sei der heftigste Regenfall (14,6 mm Niederschlag/ 1,5 h) der Meßkampagne 6 erwähnt, der auf FS Alkor zwischen der Luftmassenbeprobung 19 und 20 in der Nacht vom 22.9.1991 auf den 23.9.1991 beobachtet wurde. Dieser Niederschlag begleitete eine Kaltfront, die eine polare Luftmasse heranführte. Die deutlichen Konzentrationsabnahmen der Verbindungen betrugen 22% für 1,2-Dichlorethan (29), 25% für Dibrommethan (38), 66% für Trichlorethan (40), 47% für Bromdichlormethan (41), 58% für Dibromchlormethan (62), 61% für 1,2-Dibromethan (64), 9% für Tetrachlorethan (65) und 45% für Tribrommethan (73).

Ligocki (1985) bestimmte den Auswaschquotienten für einige Verbindungen (z.B. Tetrachlorethan) und beschreibt, daß die experimentell bestimmten Auswaschquotienten mit den über temperaturkorrigierte Henry-Konstanten berechneten theoretischen Werten übereinstimmten. Die leichtflüchtigen Verbindungen Trichlorethan und Tetrachlorethan wiesen sehr geringe Auswaschquotienten von 3-4 auf. Auch 1,4-Dichlorbenzen besaß mit 40 einen geringen Wert. Zum Vergleich wiesen schwererflüchtige Verbindungen wie α -HCH einen Quotienten von 31 000 auf, da sie sich zu einem wesentlichen Teil auf Partikeln befinden, die gut ausgewaschen werden.

Tab. 14: Vergleich der theoretischen Auswaschmenge durch Regen mit der beobachteten "Auswaschmenge" nach Durchzug von Regenfronten über FS Alkor während Meßkampagne 6 (16.-25.9.1991, zentrale Nordsee).

Verbindung (Nummer)	mittl. Luft-Konz.	Henry-Konst. (15°C)	theoretische Auswaschmenge (n. Formel 6)	theoretischer Auswaschquotient (1/H) (n. Formel 7)	beobachtete Verluste nach 27,7 mm Regen in 10 Tg	beobachteter Auswaschquotient (n. Formel 7)
	ng/m ³		ng/m ³		ng/m ³	
1,2-Dichlorethan (29)	50,5	0,0273	0,07	36,6	210	1·10 ⁵
Dibrommethan (38)	9,1	0,0223	0,02	44,8	16,3	4,5·10 ⁴
Trichlorethen (40)	71,1	0,2885	0,01	3,5	366,6	1,3·10 ⁵
Bromdichlormethan (41)	1,6	0,0603	0,001	16,5	3,41	5,4·10 ⁴
Dibromchlormethan (62)	2,2	0,02488	0,004	40,2	5,93	6,8·10 ⁴
1,2-Dibromethan (64)	1,3	0,0079	0,007	126,6	9,91	1,9·10 ⁵
Tetrachlorethen (65)	97,3	0,5305	0,007	1,9	402,9	1,1·10 ⁵
Tribrommethan (73)	26,0	0,0154	0,067	64,9	28,0	2,7·10 ⁴

Eine leicht höhere Auswaschmenge für die leichtflüchtigen Verbindungen als die theoretisch berechnete (wahrscheinlich jedoch keine 4-5 Größenordnungen) könnte durch einen höheren Gehalt der Regentropfen an organischen Partikeln (z.B. Ruß) erklärt werden, wie er während der Inversionsphase über FS Alkor beobachtet wurde. Die Aufnahmekapazität für die hydrophoben leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe könnte damit über das mit der Henry-Konstante beschriebene Gleichgewicht hinausgehen. Da die Gehalte der bromierten Verbindungen nicht so stark von der herantransportierten Luftmasse abhängen, ist die für sie beobachtete Auswaschmenge als tatsächliche Abnahme der Konzentrationen durch den Regen vermutlich realistischer als die für die anthropogenen chlorierten Verbindungen.

Generell kann festgestellt werden, daß der Einfluß der Auswaschung durch Regen auf die Atmosphärenkonzentrationen von wesentlicher kleinerer Bedeutung ist als ein Luftmassenwechsel und eine höherreichende Durchmischung der planetarischen Grenzschicht.

10.7 Saisonale Unterschiede

Unterschiedliche Luftmassenherkunftsorte und -zusammensetzungen zu verschiedenen Jahreszeiten, unterschiedliche Quellstärken, unterschiedlich effektive atmosphärische Abbauprozesse und die jahreszeitlich bedingte atmosphärische Dynamik besitzen einen Einfluß auf den Gehalt der Spurenstoffe über Nord- und Ostsee.

Es kann deutlich zwischen Frühjahrs- und Sommer/Herbstverhältnissen unterschieden werden. Die Konzentrationen der leichtflüchtigen anthropogenen chlorierten Halogenkohlenwasserstoffe lagen im Frühjahr in sauberen Luftmassen aus westlichen und nördlichen Richtungen, die über die nordeuropäischen Randmeere zogen, um das Doppelt bis Dreifache über den Hintergrundkonzentrationen der Sommer und Herbstmonate. Die Konzentrationsschwankungen in den Luftproben waren im Frühjahr (Meßkampagne 2) geringer als während der Sommer- und Herbstmonate. In den Herbstmonaten wur-

den stärker gealterte Luftmassen über der Nordsee beobachtet, wie es an höheren Konzentrationsverhältnissen zwischen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) zu erkennen ist (Abb. 47).

Es gibt mehrere Erklärungsmöglichkeiten für die während zweier Jahre gefundenen Beobachtungen der Saisonalität, die Hov (1992) für die anthropogenen Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe über der Ostsee ebenfalls festgestellt hat. Die verstärkte Abbautätigkeit der OH-Radikale während der Sommermonate kann zu geringeren Konzentrationen der chlorierten Kohlenwasserstoffe und zu größeren Konzentrationsverhältnissen zwischen Tetrachlorethen und Trichlorethen führen. Eine weitere Ursache könnte jedoch auch darin liegen, daß Luftmassen unterschiedlicher Herkunft und damit unterschiedlicher Zusammensetzung beprobt wurden. So weisen typische Bodentrajektorien für den europäischen Teil der Nordhemisphäre (Anhang 2, Abb. A3.1-4) darauf hin, daß umgewandelte Luftmassen Nordamerikas, die über Nord- und Ostsee gelangen können, im Frühjahr niedrigeren Breitengraden entstammen als im Herbst. Da mit abnehmenden Breitengraden eine Zunahme der anthropogenen Kontamination der Luftmassen zu erwarten ist, könnte auch dies der Grund für die höhere anthropogene Belastung der Frühjahrshintergrundluft sein. Eine dritte Erklärungsmöglichkeit liegt darin, daß sich die organischen Spurenstoffe in Luftmassen während des Frühljahrs in der meist stabilgeschichteten Frühlingsatmosphäre über Nord- und Ostsee lokal mit den in diesem Gebiet anthropogen oder biogen emittierten Verbindungen anreichern.

Für die Freone wurden ebenfalls Maxima in den Winterkonzentrationen der Nordhemisphäre beobachtet, wobei die größten Konzentrationen in der Nähe der Quellgebiete beobachtet wurden (Prather, 1987). Diese Beobachtung spricht dafür, daß die atmosphärische Zirkulation den Haupteinfluß auf die Saisonalität der Verbindungen besitzt, da die Freone so inert sind, daß sie durch stärkere photochemische Aktivitäten der Sommermonate nicht angegriffen werden und dieser Prozeß ihre niedrigen Konzentrationen somit nicht erklären kann.

Die saisonalen Unterschiede der bromierten Verbindungen waren während der Meßkampagnen nicht so deutlich ausgeprägt wie für die anthropogenen chlorierten Kontaminanten. Der Tribrommethan- und der Dibrommethangehalt in der Atmosphäre zeigte im Frühjahr (Meßkampagnen 2, 7) durchschnittlich leicht höhere Konzentrationen und geringere Konzentrationsschwankungen als im Sommer und Herbst (Meßkampagnen 6, 8). Besonders im Sommer wurden lokal hohe Werte der bromierten Verbindungen über der Ostsee beobachtet, die von saisonalbedingten biogenen Emissionen herühren können. Die ebenfalls zu dieser Jahreszeit beobachteten extrem niedrigen Werte der Verbindungen sind wiederum dadurch zu erklären, daß die bromierten Verbindungen sowohl durch OH-Radikale photochemisch als auch durch Sonnenlicht photolytisch im Sommer stärker abgebaut werden als zu anderen Jahreszeiten.

10.8 Regionale Einflüsse auf die Konzentrationen der Verbindungen und Erläuterungen für lokale Konzentrationsanstiege (Quellen)

Das Probennahmegebiet der Nord- und Ostsee ist sehr heterogen. Die Meere sind von stark industrialisierten Staaten umgeben, deren anthropogene Emissionen zum Gehalt der Atmosphäre mit organischen Spurenstoffen beitragen. An den Küsten wechseln sich anthropogen wenig beeinflusste Regionen mit stark industrialisierten Gebieten ab. Hafenstädte und Industriestandorte (z.B.: Kraftwerke, Papierfabriken, Raffinerien) sind als lokal und regional wirksame Quellen für die leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe von Bedeutung. Wenn der Wind vor der Probennahme an Küsten und auf dem offenen Meer ein Industriegebiet überstreifte, wurde das durch eine Erhöhung der atmosphärischen Konzentrationen der anthropogenen chlorierten Verbindungen deutlich. So konnten zum Beispiel während der Meßkampagne 2 in der nördlichen Ostsee die Einflüsse der

Städte Stockholm, Helsinki und Tallin auf die Konzentrationen einer Reihe der chlorierten anthropogenen Verbindungen (Proben 4, 5, 6, 7, 9) in 150 km Entfernung auf der offenen Ostsee festgestellt werden (Abb. 32). In der südlichen Nordsee führte der Einfluß der Städte Bremen und Hamburg und von Industriestandorten in der Elbemündung zu stark erhöhten Werten aller Verbindungen bei südöstlichen Winden (Abb. 41). Die Luft der Proben, die im Frühjahr über der Elbemündung und der südlichen Nordsee gezogen wurden, in denen die gemeinsam höchsten Konzentrationen der drei Verbindungen beobachtet wurden, wurde zum Beispiel durch die Städte Bremen und Hamburg ca. 7 Stunden vorher frisch kontaminiert. In diesen Großstädten wurden 100 bis 200 fache Konzentrationen der Verbindungen gemessen (Bruckmann et al., 1988; von Dörsch & Thiemann, 1985). Die Stadtluft kommt als hauptsächliche Quelle für die Verbindungen Trichlorethen (40) und Tetrachlorethen (65) in Betracht. Für die hohen Konzentrationen in der Atmosphäre der Elbemündung könnte zum Teil jedoch auch das Ausgasen der Verbindungen aus der Elbe verantwortlich sein (s. Kap. 12.2). 1,2-Dichlorethan soll im wesentlichen durch Raffinerien in die Luft gelangen und der Beitrag aus Autoabgasen nicht erheblich zur Gesamtbelastung der Hamburger Luft beitragen (Bruckmann et al., 1988). Dadurch gewinnen ebenfalls einige Raffinerien in der Elbemündung für die Emission der Verbindung an Bedeutung.

Zum Tetrachlorethengehalt relativ erhöhte Trichlorethengehalte bei östlichen Winden im Frühjahr in der nördlichen Ostsee deuten auf eine verhältnismäßig stärkere Quelle in der Region der osteuropäischen Länder hin. In der Elbemündung dagegen deuten extrem hohe Tetrachlorethengehalte auf einen verhältnismäßig hohen Verbrauch dieser Verbindung in dem Gebiet. Auch in Städten wie Kiel und Göteborg sowie auf dem Kontinent waren lokale Quellen ebenfalls die Ursache für erhöhte Konzentrationen chlorierter und bromierter Verbindungen. In der Hafenluft von Göteborg und auf Särö (Meßkampagne 4) wurden zum Beispiel die höchsten Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzen während der Meßkampagnen beobachtet, was auf eine starke lokale Kontaminationsquelle an der schwedischen Westküste hindeutet. Während Meßkampagne 6 war der Einfluß der Industriestandorte um Leeds und Manchester und der Einfluß der Großstadt London auch in 400 km Entfernung auf der offenen Nordsee noch zu erkennen.

Die im allgemeinen geringeren Konzentrationsschwankungen der bromierten Verbindungen weisen darauf hin, daß die Quellen der bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64) und Tribrommethan (73) gleichmäßiger über die Nord- und Ostsee-Region und die sie berührenden Luftmassen verteilt sind als die Quellen der oben besprochenen anthropogenen Verbindungen. Es wurden jedoch auch lokal und regional verursachte Konzentrationszunahmen festgestellt. Während aller Meßkampagnen konnte ein deutlicher Küsteneinfluß auf die atmosphärischen Gehalte des Tribrommethan festgestellt werden, der meist eine Zunahme der Konzentrationen bewirkte. Abb. 40 zeigt die Konzentrationsunterschiede zwischen den Probennahmeorten während der Probennahmekampagne 6 deutlich. Der Probennahmestandort Sylt zeichnet sich dabei zum Beispiel durch generell niedrige Konzentrationen der chlorierten Verbindungen, besonders bei westlichen bis nördlichen Windrichtungen, und erhöhten Konzentrationen der bromierten Verbindungen aus. Besonders über Westerhever, einer Probennahmestation am Watt, wurden häufig z.B. Tribrommethankonzentrationen beobachtet, die um das Doppelte höher lagen als an den anderen Stationen, wofür als Erklärung nur eine starke lokale Quelle in Betracht kommt, deren Art nicht geklärt werden konnte. Diese Beobachtungen unterstützten die Hypothese, daß die bromierten Verbindungen in der Nordsee verstärkt in den Küstenregionen durch biologische Aktivitäten in die Atmosphäre gelangen. Die während aller Meßkampagnen beobachtete unspezifische Erhöhung der Konzentration der bromierten Verbindungen an Küsten ist vermutlich auf lokale Emittenten (Makroalgen, Meeresspülsäume, erhöhte Konzentrationen im Meerwasser) zurückzuführen. Laturnus (1993) berichtet, daß Algen besonders in trockenfallenden Gebieten durch einen starken Salinitätsstreß im Sub- und Eulitoral große Mengen der Halogenmethane freisetzen.

Kühltürme von Kraftwerken oder Zellstofffabriken können als Punktquellen eine Bedeutung besitzen, da sie bromierte Verbindungen bei der Chlorierung von Kühlwasser und bei der Papierbleiche in die Meere abgeben (Fogelqvist & Krysell, 1986; Kringstad & Lindstrom, 1984). Zum Beispiel können die hohen Tribrommethankonzentrationen in arktischen Luftmassen, die in der Nähe von Stockholm während der Meßkampagne 2 (Abb. 32 Proben 8, 10) gemessen wurden, zum einen daher rühren, daß Makroalgen in den Schärengeländen vor Stockholm Tribrommethan emittieren oder daher, daß der Wind über eine nördlich von Stockholm gelegene Zellstofffabrik (Probe 8) (Kautsky et al., 1988), bzw. über eine Papierfabrik streifte, die an der Ostküste Schwedens (Probe 10) (Lindvall, 1984) liegt. Da in diesem Gebiet die Zunahme der Tribrommethankonzentration mit einer Abnahme der chlorierten, anthropogenen Kontaminanten einherging, wird eine biologische Quelle der Verbindungen für wahrscheinlicher gehalten.

Auch für die höchsten beobachteten Tribrommethankonzentrationen während der Meßkampagnen, die sich im Sommer an der schwedischen Westküste über der Halbinsel Särö fanden, können mehrere Quellen verantwortlich sein. Im Juli, zum Zeitpunkt der Probennahme, liegen charakteristische Konzentrationen der bromierten Verbindungen Tribrommethan und Dibrommethan im Küstenmeerwasser um zwei Größenordnungen über den mittleren Konzentrationen des Meerwassers der Ost- und Nordsee, die durch die dortige große Braunalgenpopulation verursacht werden (Klick, 1992). Diese hohen Konzentrationen können zu einem erhöhten Fluß der Verbindungen aus dem Meerwasser führen, was eine Ursache für die erhöhten Konzentrationen in der Atmosphäre darstellen könnte. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit bietet auch der Einfluß eines Kraftwerkes, das in einigen Kilometern südlich der Probennahmestelle im Skagerrak liegt. Aufgrund der sehr hohen Tribrommethankonzentrationen, die durch das chlorierte Kühlwasser (100.000 ng/L direkt am Auslaß, 1000 ng/l in 8 km Entfernung) ins Meerwasser gelangen, kann ein mittlerer Fluß von $2 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ Tribrommethan aus dem Meerwasser im Umkreis von 5 km^2 um den Kraftwerksausfluß verursacht werden (Krysell & Fogelqvist, 1991). Dieser Fluß soll 17 % der gesamten Tribrommethanemissionen aus dem Meerwasser des Kattegat darstellen. Dieser berechnete Wert stellt den höchsten in der Literatur dokumentierten anthropogenen Tribrommethaneintrag dar. Erwähnenswert sind weiterhin die starken Variationen und die Höhe einzelner Tribrommethangehalte ($7\text{--}42 \text{ ng/m}^3$) in der Atmosphäre der südlichen Ostsee während der Meßkampagne 8. Eine Erklärung dafür können lokale Phytoplanktonblüten in der sommerlichen Ostsee sein.

10.9 Zusammenfassung der Einflußfaktoren auf die atmosphärischen Konzentrationen der chlorierten und bromierten Verbindungen über Nord- und Ostsee

Es zeigt sich, daß die atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe durch viele Faktoren, wie Windrichtung, Regen, Mischungshöhe, lokale und regionale Einflüsse am Probennahmeort und dem Antransport unterschiedlicher Luftmassen beeinflusst werden. Die Variationen der Konzentrationen können durch die Beachtung dieser Parameter häufig ausreichend erklärt werden.

Im wesentlichen bestimmt die Herkunft der Luftmasse die Konzentrationen der anthropogenen chlorierten Verbindungen über Nord- und Ostsee. So besitzen nordatlantische subpolare und polare Luftmassen naturgemäß geringe Konzentrationen der Verbindungen und kontinentale Luftmassen erhöhte Konzentrationen, besonders bei stabiler atmosphärischer Schichtung. Die Windrichtung beeinflusst die Konzentrationen ebenfalls, indem die Luftmassen regional und lokal wirksame Quellen überstreifen, was besonders in Küstennähe deutlich wird. Die Konzentrationen der bromierten Verbindungen sind in den verschiedenen Luftmassen nicht so variabel, wie die der anthropogenen chlorierten Verbindungen, und ihre Konzentrationsänderungen werden im wesentlichen durch lokal

wirksame Quellen verursacht. An den Küsten finden sich stets erhöhte Konzentrationen aller bromierten Verbindungen in der Atmosphäre. Sehr niedrige Konzentrationen der bromierten Verbindungen finden sich in kontinentalen arktischen Luftmassen. Regenfälle besitzen einen kleinen, zu vernachlässigenden Einfluß auf die Konzentrationen. Die meßbare Abnahme der atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Verbindungen nach dem Durchzug einer Regenfront wird im wesentlichen durch das Heranführen sauberer Luftmassen verursacht und durch die starke vertikale Durchmischung der Luft in der Front.

Die Konzentrationen der Verbindungen unterliegen jahreszeitlichen Schwankungen, die für die anthropogenen chlorierten Verbindungen im wesentlichen durch Unterschiede der atmosphärischen Zirkulation verursacht werden. Eine stärkere vertikale Durchmischung der Atmosphäre in den Sommer- und Herbstmonaten führt zu einer verstärkten Verdünnung der in die atmosphärische Grenzschicht emittierten chlorierten und bromierten Verbindungen. Zusätzlich führen stärkere photochemische und photolytische Prozesse zu einem verstärkten Abbau. Daher sind die Konzentrationen der Verbindungen in der Atmosphäre der nordeuropäischen Randmeere im Sommer und Herbst im allgemeinen niedriger, und die Konzentrationsschwankungen zwischen den Luftproben sind größer.

11 Konzentrationsverhältnisse in den Luftproben

Die Betrachtung der relativen Konzentrationsverhältnisse einiger Verbindungen während der Meßkampagne 2 gibt Aufschluß über Quellen, Verdünnungs- und Abbauprozesse der Verbindungen.

In Abb. 46 sind die Konzentrationsverhältnisse der Verbindungen 1,2-Dichlorethan (29) (Abb. 46, 1 a-c), Dibrommethan (38) (Abb. 46, 2 a-c), Bromdichlormethan (41) (Abb. 46, 3 a-c) und 1,2-Dibromethan (64) (Abb. 46, 4 a-c) gegenüber Trichlorethen (40) als anthropogene Verbindung mit extrem kurzer Lebenszeit, Tetrachlorethen (65) als anthropogene Verbindung mit längerer Lebenszeit und Tribrommethan (73) als biogene Verbindung aufgetragen. In den Darstellungen 1-4 a sieht man, daß Trichlorethen gegenüber allen aufgeführten Verbindungen eine exponentielle Abnahme des Konzentrationsverhältnisses in geringer konzentrierten Luftproben zeigt, die durch Verdünnungs- und Abbauprozesse verursacht wird. Gegenüber Dibrommethan, das in allen Luftproben während der Meßkampagne eine sehr konstante Konzentration (vgl. Abb. 32) aufweist, wird der exponentielle Charakter der Kurve besonders deutlich. Vergleicht man die Kurven der relativen Konzentrationsverhältnisse der Verbindungen und Trichlorethen (40) mit denen von Tetrachlorethen (65), so zeigt sich, daß die letzteren viel flacher sind. Das zeigten die relativ langsameren Verdünnungs- und Abbauprozesse dieser Verbindung. Da Tetrachlorethen und Trichlorethen gleiche Quellen besitzen und gut miteinander korreliert sind, dürften sie gleichen Verdünnungsprozessen unterliegen, und der Kurvenunterschied deutet auf die unterschiedlichen Lebenszeiten. An diesen Kurven zeigt sich, daß die über Nord- und Ostsee beprobten Luftmassen ein vollständiges Spektrum unterschiedlich photochemisch gealterter Luftmassen repräsentieren.

Alle Verbindungen zeigen gegenüber Tribrommethan einen linearen Zusammenhang, was vorrangig dadurch verursacht wird, daß Tribrommethan eine konstantere Konzentration in den Luftproben besitzt und auch in gealterten Luftmassen noch in höheren Konzentrationen vorhanden ist. Bromdichlormethan (41) weist ein relativ konstantes Verhältnis zum Tribrommethan auf, was auf eine gemeinsame Quelle schließen läßt. Die vier herausragenden Punkte in Abb. 46. 3 sind Luftkonzentrationen aus der Elbemündung (s. Meßkampagne 2, Kap. 6.1.2). Dibrommethan zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Konzentrationen bei zunehmenden Tribrommethankonzentrationen, was auf unterschiedliche Quellen hindeutet.

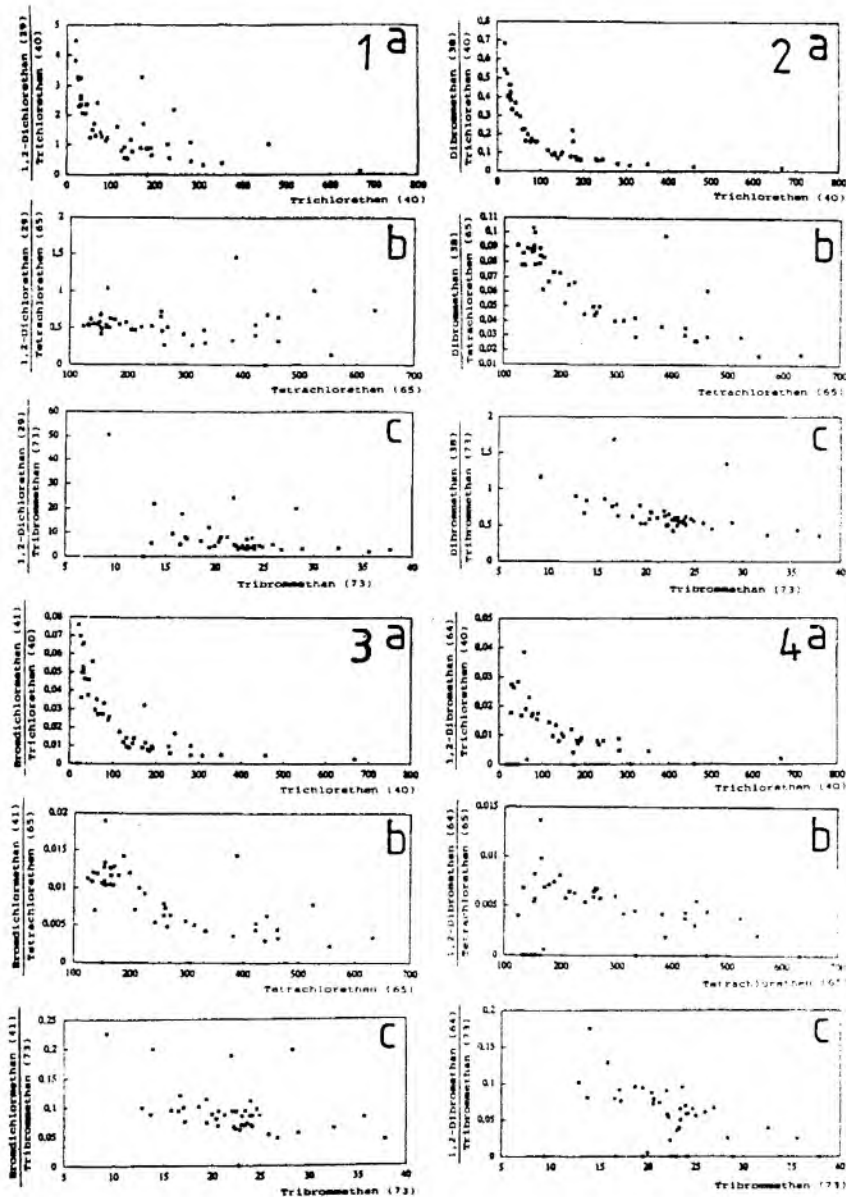


Abb. 46: Relative Konzentrationsverhältnisse einiger leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe mit unterschiedlich charakterisierten Bezugssubstanzen.

Relative Zusammensetzungen einiger typischer Luftproben und Ursachen für die beobachteten Unterschiede

Die Konzentrationsverhältnisse aller Verbindungen gegenüber Tetrachlorethen (65) geben Aufschluß über den Charakter einer Luftprobe, und der relative Unterschied zwischen den anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) kann zur Herkunftsbestimmung einer Luftmasse beitragen.

In verschiedenen frischkontaminierten Luftproben lag das beobachtete Konzentrationsverhältnis der beiden Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (2) im allgemeinen zwischen 1 und

2. Zum Beispiel lag das Konzentrationsverhältnis im Frühjahr 1991 (Probennahmekampagne 2) in der nördlichen Ostsee bei 1,2 (Summe der Konzentrationen ca. 440 ng/m³), im Skagerrak und Kattegat bei 1,5 (Summe der Konzentrationen ca. 510 ng/m³) und in der Elbemündung bei 2 (Summe der Konzentrationen > 650 ng/m³). Der Unterschied des Konzentrationsverhältnisses rührt vorwiegend von einem vermehrten Anteil des Trichlorethen bei vorherrschenden östlichen Winden in der Ostsee und von einer deutlichen Zunahme der Tetrachlorethenkonzentration in der Elbemündung her. Im Herbst 1991 lag das Konzentrationsverhältnis in kontaminierten Luftproben (Summe beider Verbindungen: ca. 300 ng/m³) an der Nordsee (Probennahmekampagne 6) zwischen 0,8 und 2.

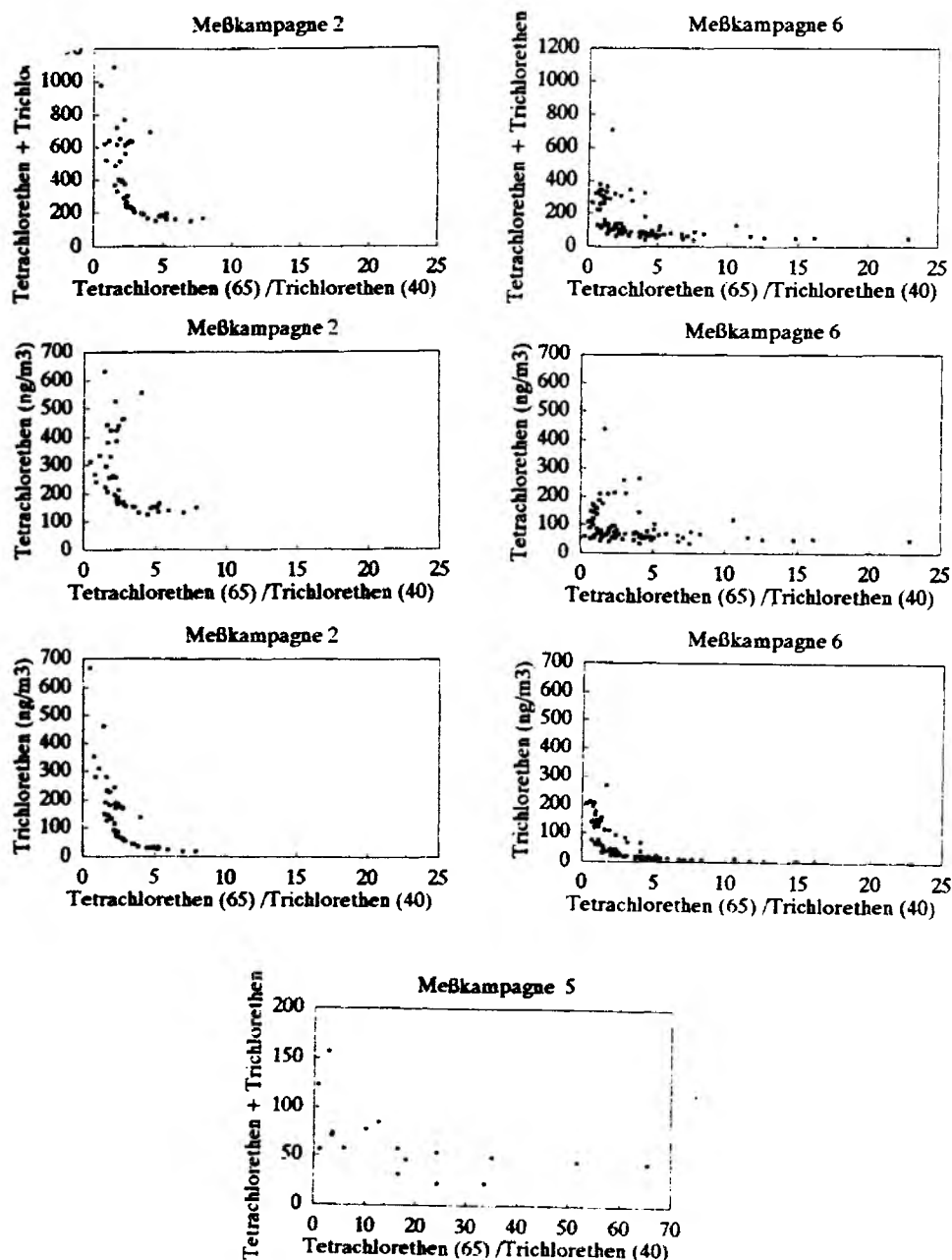


Abb. 47: Tetra- und Trichlorethenkonzentrationen in Abhängigkeit von ihren Konzentrationsverhältnissen während verschiedener Meßkampagnen. Konzentrationsverhältnisse > 3 zeigen photochemisch gealterte Luftmassen (siehe Text).

Interessant ist der Vergleich der Konzentrationsverhältnisse der anthropogenen Verbindungen in frischkontaminierten Luftmassen und den Konzentrationsverhältnissen in Luftmassen mit niedrigeren Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen. In Abb. 47 sind die Konzentrationen der Verbindungen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) und die Summen ihrer Konzentrationen während dreier Meßkampagnen aufgetragen. Diese Darstellung verdeutlicht, daß mit der geringer werdenden Gesamtkonzentration der Verbindungen auch eine Vergrößerung des Konzentrationsverhältnisses einhergeht. In Tab. 15 und Abb. 48 zeigen die Luftproben 2, 4 und 6 typische Konzentrationen und Konzentrationsverhältnisse der anthropogenen Verbindungen in nichtkontaminierten Luftmassen, die Nord- und Ostsee erreichen.

Tab. 15: Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe und ihre Verhältnisse zu Tetrachlorethen (65) in unterschiedlich charakterisierten Luftproben.

Luftprobe	1,2-Dichlo- ethan (29)	Dibrom- methan (38)	Trichlor- ethan (40)	Bromdichlor- methan (41)	Dibromdichlor- methan (62)	1,2-Dibrom- ethan (64)	Tetrachlor- ethan (65)	Tribrom- methan (73)
	ng/m ³ 65/29	ng/m ³ 65/38	ng/m ³ 65/40	ng/m ³ 65/41	ng/m ³ 65/62	ng/m ³ 65/64	ng/m ³ 65/65	ng/m ³ 65/73
1. Fr (an): März '91, anthropogen kontaminiert, südliche Ostsee (Wind: Südwest)	110,8 2,1	13,2 18,8	211 1,1	2,11 114	2,06 116	1,39 173	240 1	23,9 10,1
2. Fr (Hi): März '91, Hintergrundluft, zentrale Nordsee (Wind: West)	91 1,7	12,6 12,3	41,2 3,7	1,77 87,5	1,9 81,6	1,2 129	155 1	22,1 7,0
3. He (an): September '91, anthropogen kontaminiert, zentrale Nordsee (Wind: Süd)	78 2,0	12 13	135 1,1	2,4 65,4	3,0 52,3	2,05 76,5	157 1	38,9 4,0
4. He (Hi): September '91, Hintergrundluft, zentrale Nordsee (Wind: West)	40,0 1,3	8,3 6,2	3,2 16,2	1,4 37,1	1,82 28,6	0,91 57,0	51,9 1	23,8 2,2
5. He (Ar): September '91, Hintergrundluft Arktis	51,8 1,0	12,9 4,2	3,3 16,3	2,5 21,6	1,52 35,5	0,41 131,5	53,9 1	15,9 3,4
6. So (Hi): Juli '91, Hintergrundluft, Sytt Nordseeküste (Wind: West)	44,2 1,6	7,4 9,5	8,8 8,0	0,64 109			70,1 1	14,2 4,9
7. So (bio): Juli '91, Hintergrundluft + "biologischer" Einfluß (schwed. Westküste) (Wind: West)	40,7 1,9	19,8 4,0	5,9 13,4	0,91 86,9	6,59 12	0,55 144	79,1 1	86,9 0,9

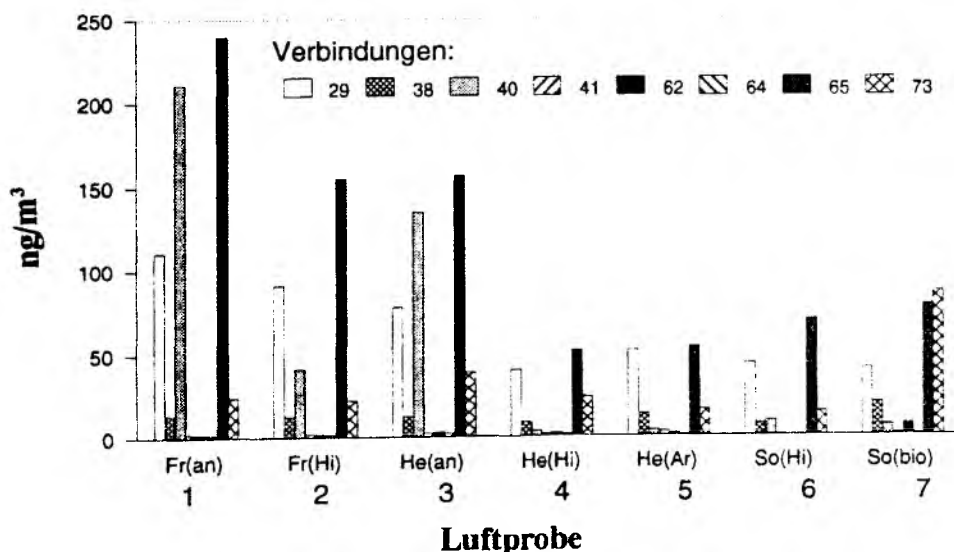


Abb. 48: Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen in einigen typischen Luftproben. Zuordnung der Luftproben und Daten s. Tab. 15.

Das Verhältnis von Tetrachlorethen zu Trichlorethen steigt auf über 3 in Luftmassen, die aus westlichen und nördlichen Richtungen die nordeuropäischen Randmeere berühren. Der Grund dafür ist in der unterschiedlichen Lebenszeit der beiden Verbindungen und der photochemischen Alterung der Luftmassen zu sehen. Trichlorethen wird 10 mal schneller durch OH-Radikale in der Atmosphäre abgebaut (Lebenszeit: ca. 10 Tage) als Tetrachlorethen (Lebenszeit: ca. 130 Tage). Das Konzentrationsverhältnis der beiden Verbindungen vergrößert sich um so mehr, je früher die Luftmassen kontaminiert wurden und seitdem nur dem Abbau durch OH-Radikale unterworfen sind. Abb. 47 g zeigt die Verhältnisse während der Probennahmekampagne 5 über der Arktis. In Abb. 48 ist eine typische Arktisluftprobe (Nr. 5) dargestellt. Extrem niedrige Konzentrationen der Verbindungen und sehr hohe Konzentrationsverhältnisse belegen die starke Verdünnung und den unterschiedlichen Abbau der Verbindungen.

Auch jahreszeitliche Unterschiede zeigen sich in den Konzentrationsverhältnissen der beiden Verbindungen in hintergrundbelasteter Luft. Im Frühjahr lag das beobachtete Konzentrationsverhältnis in gealterten Luftmassen über der zentralen Nordsee zwischen 3 und 6 (Gesamtkonzentration: ca. 200 ng/m³) (Tab. 15, Probe 2, Abb. 48; Abb. 47). Im Herbst wurden dort auch Konzentrationsverhältnisse über 10 (max. 16) (Gesamtkonzentration: ca. 70 ng/m³) (Tab. 15, Probe 4, Abb. 48; Abb. 47) beobachtet. Dieser Unterschied wurde entweder dadurch verursacht, daß zu den verschiedenen Jahreszeiten unterschiedliche hintergrundbelastete Luftmassen über die Seegebiete ziehen oder von einer stärkeren Abbautätigkeit durch OH-Radikale während des Sommers. Eine Luftprobe des Frühljahrs über der zentralen Nordsee, die die gleiche Tetrachlorethenkonzentration aufweist (Tab. 15, Probe 2) wie eine Luftprobe im Herbst (Tab. 15, Probe 3), zeigt ein anderes Substanzmuster und andere Konzentrationsverhältnisse, da sie Hintergrundluft repräsentiert, wohingegen die Luftprobe im Herbst aus einer frisch anthropogen beeinflussten Luftmasse stammt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß im Nord- und Ostseeraum eine gealterte oder alternierende Luftmasse daran zu erkennen ist, daß die Gesamtkonzentrationen der anthropogenen Kontaminanten Tetrachlorethen (65), Trichlorethen (40) abnehmen (Frühjahr: < 350 ng/m³; Sommer und Herbst: < 150 ng/m³) und daß das Konzentrationsverhältnis zwischen Tetrachlorethen (65) und Trichlorethen (40) auf über 3 steigt.

Das Verhältnis von Tetrachlorethen (65) zu 1,2-Dichlorethan (29) lag in frischkontaminierten Luftproben ebenfalls im allgemeinen zwischen 1 und 2 (Tab. 15), konnte jedoch bis 7 ansteigen (Frühjahr, nördliche Ostsee) und bis 0,7 (Frühjahr, Elbemündung) fallen, was auf unterschiedliche lokale Quellen der Verbindungen hinweist. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Tetrachlorethen und 1,2-Dichlorethan wies auch in hintergrundbelasteten Luftmassen über Nord- und Ostsee ein Konzentrationsverhältnis von 2 auf und unterschied sich damit nicht sehr von frisch anthropogen kontaminierten Luftmassen. Die Ursache ist darin zu sehen, daß Tetrachlorethen und 1,2-Dichlorethan etwa gleiche Lebenszeiten besitzen (Tab. 3). Im Herbst wurde in gealterten Luftmassen ein leicht niedrigeres Konzentrationsverhältnis (relativ niedrigere Konzentration von Tetrachlorethen) beobachtet, und in Arktisluftproben liegt es um 1 (Tab. 15, Probe 5) und darunter. Das ist erstaunlich, da es zeigt, daß Tetrachlorethen stärker aus den anthropogen kontaminierten Luftproben verschwindet als 1,2-Dichlorethan, obwohl die Abbaukonstanten durch OH-Radikale (Tab. 3) auf das Gegenteil hindeuten. Gründe für dieses Verhalten könnten darin liegen, daß es zusätzliche Quellen für 1,2-Dichlorethan in den entlegenen Gebieten der Arktis gibt oder daß Tetrachlorethen zusätzlich durch andere Prozesse aus der Atmosphäre ausgetragen wird.

Tab. 15 der relativen Konzentrationsverhältnisse zeigt, daß alle bromierten Verbindungen relativ zu Tetrachlorethen zunehmen, wenn es sich bei der beprobten Luft um eine hintergrundbelastete Luft handelt. Ursache dafür ist, daß ihre Konzentrationen relativ konstant bleiben, während die des

Tetrachlorethen abnehmen. Darin zeigen sich wiederum die unterschiedlichen Quellen der Verbindungen. Sehr vereinzelt wurden Luftproben beobachtet, in denen die Summe der Konzentrationen der bromierten Verbindungen fast so groß ist wie die Konzentration der drei anthropogenen chlorierten Verbindungen (Tab.5, Probe 7). Im allgemeinen lagen sie jedoch weit (Faktor 3 bis 10) darunter.

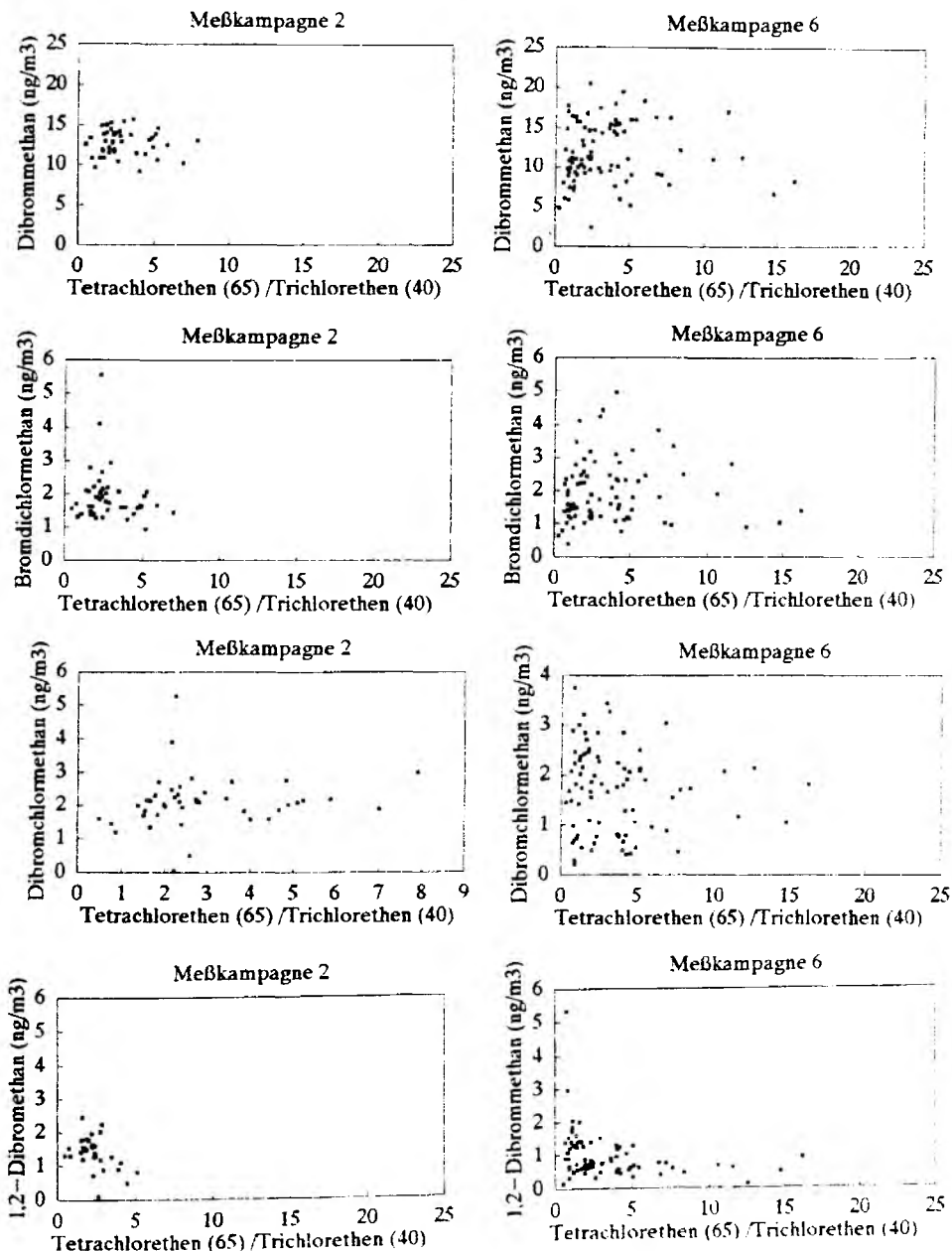


Abb. 49: Bromierte Halogenkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis zwischen Tetrachlorethen und Trichlorethen (Konz.-Verhältnisse > 3: photochemisch gealterte Reinluftmasse).

Abb. 49 zeigt ebenfalls, daß die bromierten Verbindungen auch in photochemisch gealterten, sauberen Luftmassen (große Konzentrationsverhältnisse) im allgemeinen noch in hohen Konzentrationen enthalten sind. Eine Ausnahme bildet 1,2-Dibrommethan, das in sauberen Luftmassen ebenfalls eine durchschnittliche Abnahme seiner Konzentration erfährt. Dies ist ein Hinweis auf anthropogene Quellen der Verbindung.

Beobachtete Flüsse und Einflußgrößen auf den Austausch der Verbindungen zwischen Luft und Meerwasser während mehrerer Meßkampagnen

Der Austausch der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe zwischen Luft und Meerwasser ist von der Konzentrationsdifferenz zwischen der hypothetischen, mit der Luft im Gleichgewicht befindlichen Wasserkonzentration und der gemessenen Wasserkonzentration, von der Windgeschwindigkeit, der Wassertemperatur und der Art der Verbindung abhängig (vgl. Kap. 2.5). Die Richtung des Flusses wird von der Konzentrationsdifferenz bestimmt, die Stärke des Flusses vorwiegend von der Windgeschwindigkeit. Den Austauschrechnungen (Formeln 22-24) wurden die aktuellen Luftkonzentrationen und die mittleren Wasserkonzentrationen der jeweiligen Seegebiete zugrunde (Anhang 3, Tab. 7-9) gelegt. Je nach Windstärke lagen die berechneten Fluß- (Transfer-, Austausch-) geschwindigkeiten der Verbindungen zwischen 0 und 40 cm/h. In Abb. 50 a sind die berechneten Flußgeschwindigkeiten beispielhaft für die drei Verbindungen 1,2-Dibrommethan (29), Tetrachlorethen (65) und Tribrommethan (73) für die zentrale Nordsee, während Meßkampagne 6 (Probennahmeort FS Alkor) dargestellt. Ein Vergleich mit der simultan verlaufenden Windgeschwindigkeitskurve für FS Alkor (Abb. 34 b) verdeutlicht den theoretischen Zusammenhang zwischen Transfer- und Windgeschwindigkeit.

Der Einfluß der Konzentrationsdifferenz zwischen Luft und Meerwasser auf den Fluß, den man auch als relative Unter- bzw. Übersättigung der Luft ausdrücken kann, ist ebenfalls im Anhang 3 in den Tab. 7-9 aufgeführt. In Abb. 50 b ist er wiederum für die drei Verbindungen während Meßkampagne 6 dargestellt. Werte über 100 zeigen eine relative Übersättigung der Luft und Werte unter 100 eine Untersättigung der Luft an, die sich durch einen Fluß der Verbindungen aus dem Meerwasser äußern. Je weiter der Wert von 100 abweicht, um so größer ist die Abweichung vom Gleichgewichtszustand und um so größer ist die Bedeutung für den Gesamtfluß. Die Kurven zeigen das unterschiedliche Verhalten der drei Verbindungen während der Meßkampagne. 1,2-Dibrommethan (64) ist während der meisten Beobachtungen in der Luft relativ übersättigt, daher ist der Fluß dieser Verbindung ins Meer gerichtet. Tetrachlorethen (65) ist in der Luft häufiger untersättigt, was einen Fluß aus dem Wasser in die Atmosphäre bedeutet. Während des Transportes hintergrundbelasteter nordatlantischer Reinluftmassen geht der Fluß aus dem Meerwasser in die Atmosphäre, und während des Transportes frisch kontaminierter, kontinentaler Luftmassen kehrt sich der Fluß um. Für diese Verbindung kann man daher annehmen, daß sie sich im Herbst während des Experimentes im Gleichgewicht zwischen Luft und Meerwasser befand. Tribrommethan ist in der Luft stets gleichmäßig stark untersättigt, so daß die Konzentrationsdifferenz immer einen großen Fluß der Verbindung aus dem Meerwasser bewirkt.

Die aus der Transfergeschwindigkeit und der Konzentrationsdifferenz resultierenden Flüsse der drei Verbindungen ($\text{ng/m}^2\text{h}$) sind in den Abb. 50 c-e dargestellt (negativer Fluß bedeutet Fluß aus dem Meerwasser in die Atmosphäre). Sie zeigen, wie erwartet, einen deutlichen Fluß des 1,2-Dibrommethan ins Meerwasser, einen geringeren, sich umkehrenden Fluß des Tetrachlorethen (65) und einen stets sehr starken Fluß des Tribrommethan (73) aus dem Meerwasser in die Atmosphäre.

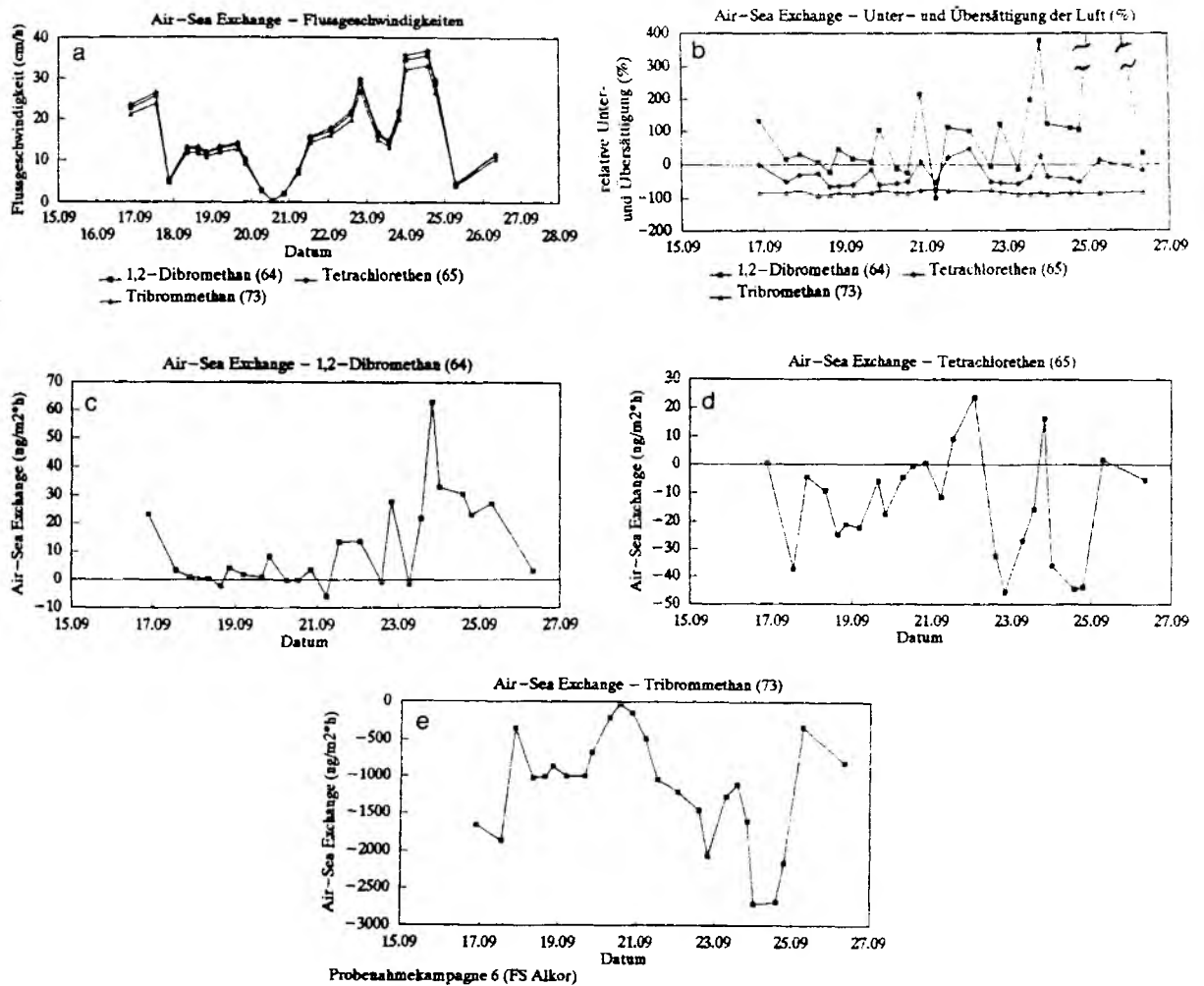


Abb. 50: Air-Sea Exchange im Herbst 1991 in der zentralen Nordsee (Probennahmekampagne 6). a) Transferrgeschwindigkeiten, b) relative Unter- und Übersättigung der Luft, c) Air-Sea Exchange des 1,2-Dibromethan (64), d) Air-Sea Exchange des Tetrachlorethen (65), e) Air-Sea Exchange des Tribrommethan (73) (negative Werte bedeuten einen Fluß der Verbindungen aus dem Meerwasser in die Atmosphäre, Originalrechnungen).

Die für die zentrale Nordsee im September 1991 gemittelten Gesamtflüsse der Verbindungen während Meßkampagne 6 und die Flüsse für verschiedene Seegebiete der Ost- und Nordsee im Frühjahr 1991 während Meßkampagne 2 sowie für die südliche Ostsee während Meßkampagne 8 im Sommer 1992 sind in Abb. 51 dargestellt. Die Daten finden sich in Tab. 16, die zugrundeliegenden Einzelergebnisse in Anhang 3. Im folgenden werden die Emissionen aus dem Meerwasser stets als positive Werte dargestellt und die Senken ins Meerwasser als negative Werte, d. h. alle im Anhang berechneten "Originalflüsse" werden für das bessere Vorstellungsvermögen (positiv bedeutet Zugewinn für die Atmosphäre) mit -1 multipliziert.

Tab. 16: Air-Sea Exchange ($\text{ng/m}^2\text{h}$) leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während dreier Meßkampagnen (Abb. 51) (Originalwerte, Anhang 3, Tab. A3.7-9 (-1); negativer Wert bedeutet Fluß ins Meerwasser). Abk. sind in Tab. 11 erläutert.

	Dibrom- methan (38)	Trichlor- ethen (40)	Bromchlor- methan (41)	Dibromchlor- methan (62)	1,2-Dibrom- methan (64)	Tetrachlor- ethen (65)	Tribrom- methan (73)
	Fluß ($\text{ng/m}^2\text{h}$)	Fluß ($\text{ng/m}^2\text{h}$)	Fluß ($\text{ng/m}^2\text{h}$)	Fluß ($\text{ng/m}^2\text{h}$)	Fluß ($\text{ng/m}^2\text{h}$)	Fluß ($\text{ng/m}^2\text{h}$)	Fluß ($\text{ng/m}^2\text{h}$)
Meßkampagne 2 (März, April 1991)							
mittlere Ostsee (mO3)	44	332	-1	-5	-7	124	153
nördliche Ostsee (nO3)	19	199	-1	-4	-11	67	80
südliche Ostsee (sO3)	49	343	-2	-4	-17	109	174
Kattegat, Skagerrak (K,S4)	96	77	0	9	-17	82	506
Norwegische Flinne (NR4)	145	195	-1	13	-3	167	778
zentrale Nordsee (zN4)	222	285	-1	18	-5	245	1192
südliche Nordsee (sNW4)	57	72	-1	4	-6	65	327
südliche Nordsee (sNo4)	18	-1	0	1		4	103
Elbmündung (Em4)	45	208	26	74	-12	155	357
Meßkampagne 6 (September 1991)							
zentrale Nordsee (zN9)	180	245	4	40	-11	12	1012
Meßkampagne 8 (Juli 1992)							
südliche Ostsee (sO7)		214	-8	-128	98	-132	-1788

Die meisten Substanzen wurden während der Beobachtungszeiträume aus dem Meerwasser ermittelt. Die starken Flüsse haben unterschiedliche Ursachen. Die Flüsse der Verbindungen Trichlorethen (40) und Tetrachlorethen (65) aus der Ostsee wurden während der Meßkampagnen 2 (4'91) und 8 (7'92) durch die hohen mittleren Wasserkonzentrationen in den Seegebieten verursacht. Ebenso können die Emissionen der bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Dibromchlormethan (62) und Tribrommethan (73) aus Kattegat und Skagerrak und die aller Verbindungen aus der Elbmündung durch hohe Wasserkonzentrationen erklärt werden. Im Sommer, während der Probennahmekampagne 8, wurden nordatlantische und arktische, stark gealterte Reinluftmassen über die Ostsee transportiert, so daß sehr niedrige Luftkonzentrationen die Konzentrationsdifferenz zwischen Wasser und Luft vergrößerten und damit den Fluß sehr verstärkten. Die großen Flüsse der Verbindungen in der zentralen Nordsee im Frühjahr (zN4) und im Herbst (zN9) wurden vorrangig durch die hohen durchschnittlichen Windgeschwindigkeiten ($> 11 \text{ m/s}$) zu diesen Zeiten verursacht.

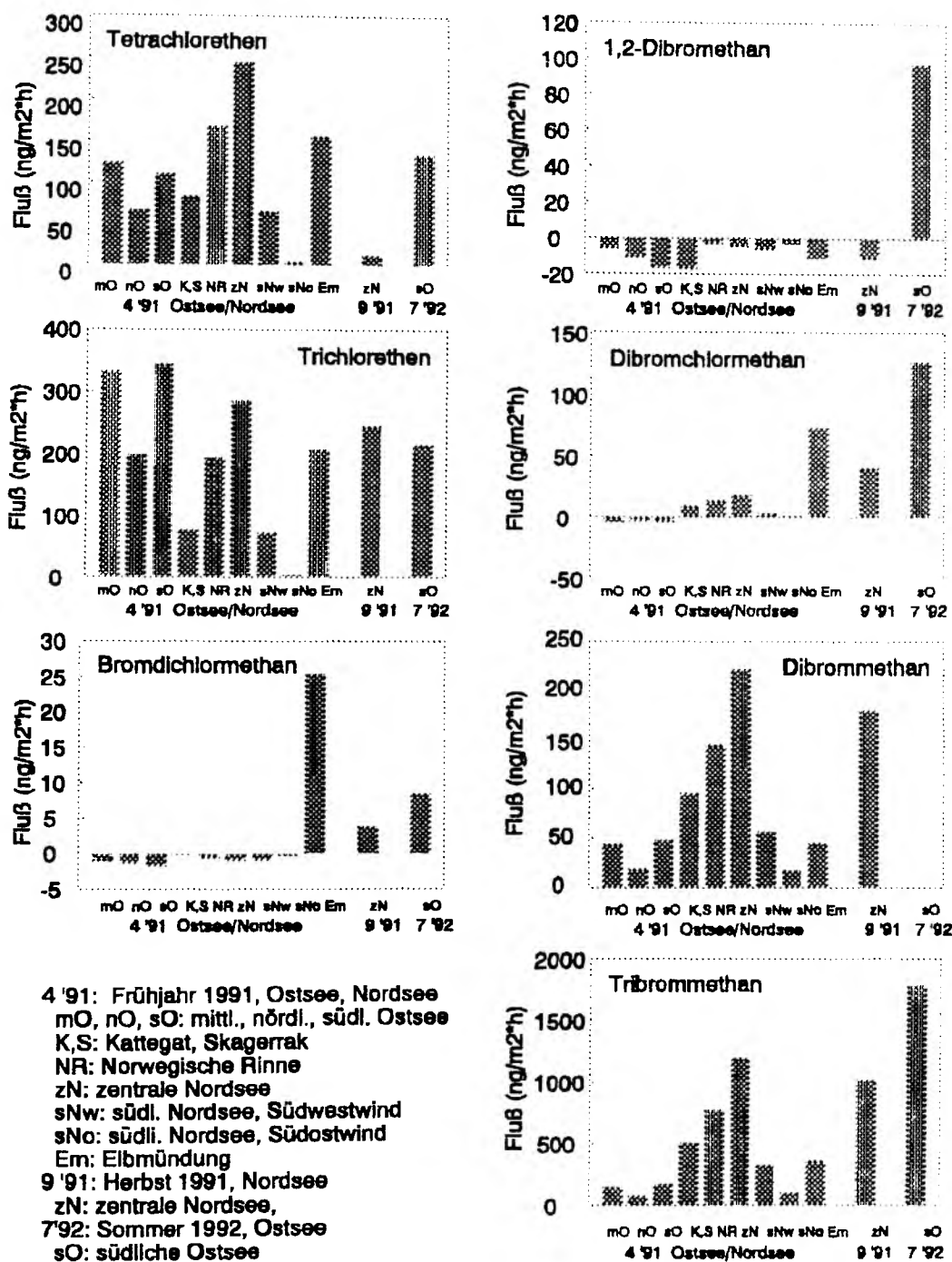


Abb. 51: Air-Sea Exchange ($\text{ng/m}^2\text{h}$) leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während dreier Meßkampagnen (Tab. 16) (negativer Wert bedeutet Fluß ins Meerwasser).

Es sollen einige kritische Anmerkungen zu den Ergebnissen folgen.

Anmerkungen zur relativen Sättigung der Kompartimente aufgrund der Henry-Konstanten

Die Henry-Konstante, die die relative Über- oder Untersättigung der Atmosphäre gegenüber dem Seewasser beschreibt, ist für einige Verbindungen eine unsichere Größe, auch wenn in der vorliegenden Arbeit versucht wurde, die bestbestimmte Henry-Konstante (Kap. 2.4) zu benutzen. Die Werte der Henry-Konstanten für das 1,2-Dibrommethan (64) (H [dimensionslos] 25°C: 0,0129, Mackay und Shiu, 1981) zeigten im Literaturvergleich die größten Unterschiede (> 200%). Die verschiedenen Literaturangaben für die Henry-Konstanten der anderen Verbindungen waren nicht so schwankend (< 100 %). Die besten und übereinstimmendsten Angaben lagen für Trichlorethen, Tetrachlorethen und Tribrommethan vor. Würde man für die Air-Sea Exchange Rechnungen des 1,2-Dibrommethan die Henry-Konstante von Nirmalakhandan (1988) (H [dimensionslos], 25°C: 0,041) nutzen, so ergäbe sich für die meisten Beobachtungszeiträume eine relative Untersättigung der Luft an 1,2-Dibrommethan und damit ein Fluß der Verbindung aus dem Meerwasser. Der Nettofluß der gering konzentrierten Verbindung ins Meerwasser kann jedoch durchaus durch den zunehmenden Autoverkehr (betrifft besonders europäische Länder, in denen noch stark verbleites Benzin angewendet wird) sowie andere anthropogene Quellen (z.B. Begasungsmittel in der Agrarwirtschaft) verursacht sein. Das theoretische Modell von Liss & Merlivat (1986) wurde in dieser Arbeit nach bestem Wissen und Gewissen angewendet. Die Flußberechnungen können Fehler von 50 bis über 100% aufweisen, und es ist notwendig, die Henry-Konstanten zu überprüfen. Die Richtigkeit der berechneten Größen wird an dieser Stelle aufrechterhalten, bis sich neue Modelle und andere Henry-Konstanten für die Verbindungen herausstellen.

Die Werte sollen als Diskussionsgrundlage für weitere Arbeiten dienen und stimmen mit Literaturangaben (soweit vorhanden) überein. Flußberechnungen anderer Autoren liegen für Nord- und Ostsee vereinzelt für Tribrommethan vor. Nightingale (1992) berechnete einen Fluß von durchschnittlich 160 ng/m²·h für die zentrale Nordsee aufgrund sehr hoher angenommener Atmosphärenkonzentrationen (40 ng/m³), niedriger Wasserkonzentrationen (3300 ng/m³) und niedriger Windgeschwindigkeiten (5,9 m/s). Während der Beobachtungszeiträume der vorliegenden Arbeit wurden durchschnittlich niedrigere Atmosphärenkonzentrationen (22 ng/m³), höhere Wasserkonzentrationen (> 10000 ng/l) und höhere Windgeschwindigkeiten (8,6 m/s) beobachtet, die einen mittleren Tribrommethanfluß von 980 ng/m²·h aus dem Meerwasser ergaben. Liss (1986) berechnete einen mittleren globalen Fluß von ca. 650 ng/m²·h, Penkett (1985) gaben den mittleren globalen Fluß mit 320 ng/m²·h an. Daran zeigt sich, daß Nord- und Ostsee eine sehr starke Quelle für die Verbindung im globalen Rahmen darstellen. Lokal wurden von Krysell & Fogelqvist (1991) Tribrommethanemissionen aus dem Kattegat mit 2 mg/m²·h an der Kühlwasserauslaßstelle eines Kraftwerkes berechnet, die jedoch nur in einem Umkreis von 5 km² Bedeutung besitzen und durch die extrem hohe Wasserkonzentration (> 100 mg/m³) verursacht sind.

Beitrag des Air-Sea Exchange aus dem Elbeästuar an atmosphärischer Gesamtkonzentration (Fallbeispiel und Literaturvergleich)

Die Flußberechnungen werden durch die Luft- und Wasserkonzentrationen beeinflusst. Die unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Werte können Flußrichtung und -stärke sehr verändern, wodurch die Interpretation von Quellen für die Verbindungen in der Atmosphäre mehrdeutig wird, was am folgenden Beispiel in einem Literaturvergleich diskutiert werden soll.

Die im Frühjahr 1991 (Meßkampagne 2) in der Luft über der Elbemündung (Em) gemessenen sehr hohen Konzentrationen der anthropogenen Verbindungen Trichlorethen (40) und Tetrachlorethen (65) können mehrere Ursachen haben. Frischkontaminierte Luft aus Hamburg konnte das Probenahmegebiet erreichen, da der Wind aus südöstlicher Richtung wehte. Die Konzentrationen der chlorierten Verbindungen in Hamburger Stadtluft sind sehr hoch (Bruckmann et al., 1988; Tab. 11) und könnten die Konzentrationen erklären. Auch lokale Quellen sind nicht auszuschließen, da das Mündungsgebiet der Elbe stark industrialisiert ist. Eine weitere Quelle für die hohen Atmosphärenkonzentrationen könnte die Emission der Verbindungen aus dem Elbewasser sein, das im Vergleich zur offenen Nordsee sehr hohe Konzentrationen der Verbindungen (Kuß, 1993) aufweist.

Dyrssen et al. (1990) untersuchten die Emissionen von Trichlorethen und Tetrachlorethan aus dem Ästuar, fanden sehr hohe Werte und maßen diesen Emissionen einen bedeutenden Anteil an der Gesamtatmosphärenbelastung bei. Sie nutzten für die Austauschberechnungen Wasserkonzentrationen aus verschmutzten Gebieten, die flußaufwärts während Ebbe beprobt wurden. Sie lagen 1-2 Größenordnungen über den in der vorliegenden Arbeit genutzten Werten aus der Elbemündung. Sie setzten in ihre Rechnungen die Hintergrundkonzentrationen der marinen Atmosphäre ein, die um den Faktor 2,5 unter den Atmosphärendaten dieser Arbeit lagen. Ihren Emissionen von $100 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ Trichlorethen und $57 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ Tetrachlorethen, die von ihnen selbst als unsicher und vermutlich zu hoch eingeschätzt werden, stehen die in dieser Arbeit berechneten Emissionen von $200 \text{ ng}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ für Trichlorethen und $155 \text{ ng}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ für Tetrachlorethen gegenüber, die weniger als 1 % zur Gesamtatmosphärenbelastung über der Elbemündung beitragen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und die von Dyrssen et al. (1990) beschreiben zwei Extremsituationen der Emission von flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen aus der Elbemündung in die Atmosphäre. In der vorliegenden Arbeit wurde der Austausch der Verbindungen zwischen Luft- und Meerwasser berechnet, während kontaminierte Luft aus südöstlichen Richtungen bei Flut über das Elbeästuar streicht, in dem dann saubereres Nordseewasser vorliegt. Dadurch wird die Konzentrationsdifferenz zwischen Luft und Meerwasser und damit auch der Fluß verringert. Dyrssen et al. (1990) berechneten die Emission der Verbindungen, wenn nordatlantische Reinluft über das Mündungsgebiet bei Ebbe streicht, wenn stark kontaminiertes Flußwasser im Mündungsgebiet vorliegt. Dadurch wird die Konzentrationsdifferenz zwischen Luft und Wasser sehr groß und bewirkt einen hohen Fluß der Verbindungen in die Atmosphäre.

Es wurde untersucht, ob das gesamte Elbeästuar wesentlich zur Belastung der Südostwindluft mit Trichlorethen oder Tetrachlorethen beitragen könnte, wenn man die von Dyrssen und Mitarbeitern berechneten Emissionen zugrunde legt. Dazu wurde davon ausgegangen, daß nordatlantische Reinluft (Tetrachlorethen: $130 \text{ ng}/\text{m}^3$, Trichlorethen: $100 \text{ ng}/\text{m}^3$) über die Ästuarlänge von 100 km (Einheitsbreite 1 m) bei einer Windgeschwindigkeit von 8 m/s in nordwestliche Richtung transportiert wird und in dem 3,4 h dauernden Transport eine vollständige Durchmischung der atmosphärischen Grenzschicht (Mischungsschichthöhe: 1000 m) stattfindet. Unter diesen Bedingungen würden in der durchmischten Schicht über der Elbemündung bis zum Meßort (FS Alkor) Atmosphärenkonzentrationen für Trichlorethen von $340 \text{ ng}/\text{m}^3$ und für Tetrachlorethen von $194 \text{ ng}/\text{m}^3$ durch die Emission aus dem Flußwasser verursacht werden. Trichlorethen würde demnach eine Gesamtkonzentration von $440 \text{ ng}/\text{m}^3$ besitzen und Tetrachlorethen $324 \text{ ng}/\text{m}^3$. Die Emissionen aus dem Flußwasser könnten somit ca. 100 % der in der vorliegenden Arbeit beobachteten Atmosphärenkonzentration von Trichlorethen ($330 \text{ ng}/\text{m}^3$) und 44 % des Tetrachlorethenwertes ($444 \text{ ng}/\text{m}^3$) erklären.

Da die Konzentrationen in der Luft vor der Überquerung des Ästuars nicht bekannt waren, kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden, wieviel der erhöhten Atmosphärenkonzentrationen durch die Emission aus dem Ästuar verursacht wird und wieviel der Verbindungen luftgetragen aus den

Städten Bremen und Hamburg und den Industriestandorten in die Atmosphäre gelangte. Da in der vorliegenden Arbeit auch in alleinig urban beeinflusster Luft (z.B. Meßkampagnen 1 und 2, ohne Emission aus Flußwasser) hohe Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen gefunden wurden, wird es hier für wahrscheinlicher gehalten, daß die hohen Atmosphärenkonzentrationen der Verbindungen bei südöstlichen Winden über der Elbemündung durch die Advektion von Stadluft und nicht durch die Emission aus dem Elbewasser verursacht wurden.

Der Einfluß von Air-Sea Exchange und Windgeschwindigkeit auf die Atmosphärenkonzentration von Tribrommethan und Dibrommethan (Herkunftsbestimmung)

Tribrommethan und Dibrommethan besitzen eine starke Quelle im Meerwasser während aller Meßkampagnen. Im folgenden soll am Beispiel der Atmosphärenkonzentration der Verbindungen während Meßkampagne 6 deren Verhalten und Herkunft diskutiert werden.

Die nach dem Modell von Liss & Merlivat (1986) mit mittleren Wasserkonzentrationen und den herrschenden Luftkonzentrationen berechneten Emissionen zwischen der englischen Küste und FS Alkor (Herbst 1991, Meßkampagne 6) können 4-130 % (im Mittel 31%) des in der Atmosphäre über dem Forschungsschiff Alkor enthaltenen Tribrommethans erklären (Anhang 3, Tab. 7). Leider fehlen Messungen an der britischen Küste, so daß nicht entschieden werden kann, wieviel von den durchschnittlich fehlenden 70 % schon vorher in der Luftmasse enthalten waren und wieviel durch die Küstengebiete hinzugekommen sind.

Gemäß Air-Sea Exchange Modell steigt der Gasaustausch zwischen Luft und Meerwasser mit zunehmender Windgeschwindigkeit. Ebenso steigt jedoch auch der Abtransport und damit die Verdünnung der mit Tribrommethan angereicherten Luft durch Reinluft. Bei zunehmenden Windgeschwindigkeiten auf FS Alkor wurde im allgemeinen eine Abnahme der Luftkonzentrationen des Tribrommethan beobachtet (Abb. 34, 35). Die Atmosphärenkonzentration (ca. 40 ng/m^3) nimmt zum Beispiel zwischen den Proben 14 bis 19 während zunehmender Windgeschwindigkeiten kontinuierlich ab (Abb. 35), bis sie nach einem heftigen Regenfall ($14,6 \text{ mm/1,5 h}$) und einem Luftmassenwechsel vor Probe 20 dann auf den niedrigsten Wert von 16 ng/m^3 sinkt.

Aus den Beobachtungen wird geschlossen, daß ein Großteil des Tribrommethan, das während der Meßkampagne über eine Hintergrundkonzentration von ca. 20 ng/m^3 hinausgeht während dieser Zeit durch Küstengebiete in die Atmosphäre über FS Alkor gelangt. Vor dem Anstieg der Konzentration und vor dem Wechsel der Windrichtung lag eine windstille Phase, die zur Anreicherung der Verbindung in der Atmosphäre durch mangelnden Abtransport führen kann. Gemäß dem Air-Sea Exchange Modell findet dann kaum ein Gasaustausch zwischen Luft und Meerwasser statt (ca. $100 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$). Er kann innerhalb von 24 h und einer Mischungshöhe von 400 m nur 6 ng/m^3 der Luftkonzentration erklären. Dies ist ein Argument für eine Advektion der in Landnähe während der windstillen Phase mit Tribrommethan angereicherten Luft. Die Abnahme der Konzentration mit zunehmender Windgeschwindigkeit kann dadurch verursacht werden, daß die Luft, die über die Küste (sog. Bandquelle) streift, bei zunehmender Windgeschwindigkeit nicht soviel der Verbindung aufnehmen kann, da der Kontakt des Luftpörpers mit dem Quellgebiet verkürzt wird.

Die während des Nordsee-Experimentes an den Küstenstationen Sylt und Westerhever gemessenen hohen Konzentrationen des Tribrommethan könnten durch die Emission des Tribrommethan aus dem Meerwasser der Nordsee beim Gang einer Luftmasse von West nach Ost ausreichend erklärt werden. Da jedoch an den Stationen in der offenen Nordsee eine deutliche Abnahme des Tribrommethangehaltes festgestellt werden kann (Abb. 40, Tab. 11), ist dies das nächste Argument für eine

zusätzliche Emission der Verbindung aus Küstengebieten. Das Meerwasser der Nordsee-Küstengebiete, das die größte Menge des Tribrommethan enthält (Nightingale, 1992), kann die zusätzliche Quelle für die Atmosphäre darstellen (Gasaustausch, brechende Wellen), oder die Küstengebiete (Makroalgen und Zerfall mariner organischer Verbindungen) und anthropogene Emittenten können eine Rolle spielen.

Abschließend sei noch eine weitere Herkunftsmöglichkeit des erhöhten Tribrommethangehaltes während der Meßkampagne in der Atmosphäre diskutiert. Wie der Verlauf der Wassertemperaturkurve auf FS Alkor zeigt (Abb. 34 d), befand sich das Schiff ab dem 21.9. ca. 12 Stunden vor Beginn der ansteigenden Konzentrationen in einem um ca. 1,5°C wärmeren Wasserkörper. Die Tribrommethanwasserkonzentrationen waren nicht wesentlich erhöht (Kuß, 1993). Während der gesamten Meßkampagne zeigte sich eine positive Korrelation der Atmosphärenkonzentration des Tribrommethan mit der Wassertemperatur (Abb. 52). Man könnte daher mutmaßen, daß die Zunahme der Tribrommethankonzentration in der Atmosphäre durch eine temperaturabhängige Emission aus dem Meerwasser verursacht wird, die durch eine mangelhafte Berücksichtigung der Wassertemperatur durch das Air-Sea Exchange Modell nicht erfaßt wird. Die während der Probennahme herrschenden niedrigen Windgeschwindigkeiten und die Abnahme der Mischungshöhe könnten auch hierbei zu einer Anreicherung der Verbindungen in der atmosphärischen Grenzschicht führen.

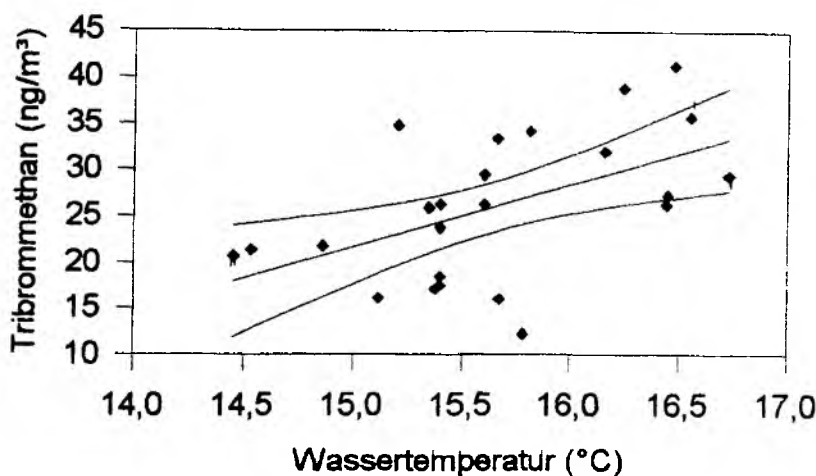


Abb. 52: Zusammenhang zwischen der atmosphärischen Tribrommethankonzentration und der Wassertemperatur in der zentralen Nordsee (Herbst 1991, Meßkampagne 6, FS Alkor).

Beim Dibrommethan wurde im allgemeinen eher eine Zunahme der Konzentration mit der Windgeschwindigkeit beobachtet, so auch während des oben besprochenen Probenzeitraumes auf FS Alkor. Die mittlere Konzentration der Verbindung nimmt während des Luftmassentransportes über die Nordsee im Mittel zu (FS Alkor: 9,1 ng/m³, FS Belgica: 11,0 ng/m³, Forschungsplattform Nordsee: 11,6 ng/m³, Sylt: 13,2 ng/m³, Westerhever: 16,0 ng/m³, Abb. 40). Dies ist ein Hinweis darauf, daß das Meerwasser die wesentliche Quelle für das Dibrommethan darstellt und zusätzliche Emissionen in Küstenregionen für die Atmosphärenkonzentrationen unbedeutender sind als für die des Tribrommethan. Die Vermischung mit Luftmassen unterschiedlicher Zusammensetzung beim Gang der Luft über die Nordsee bietet eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die beobachteten Konzentrationsänderungen und wird im folgenden Kapitel behandelt.

13 Massenbilanzen

13.1 Transporte, Herkunft und Verbleib der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe über der offenen Nordsee

Im folgenden wird mit Hilfe einiger einfacher Modelle (vgl. Kap. 2.6) versucht, die Vorgänge, die sich auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe beim Transport der Luftmassen über die Nordsee auswirken können, zu beschreiben und ihre Bedeutung abzuschätzen. Während des Nordsee-Experimentes (Meßkampagne 6) wurden dazu Luftmassen an mehreren Orten beim Gang über das Meer beprobt. Abb. 53 zeigt das Experiment und die Parameter, die den Box-Modellen zugrunde liegen.

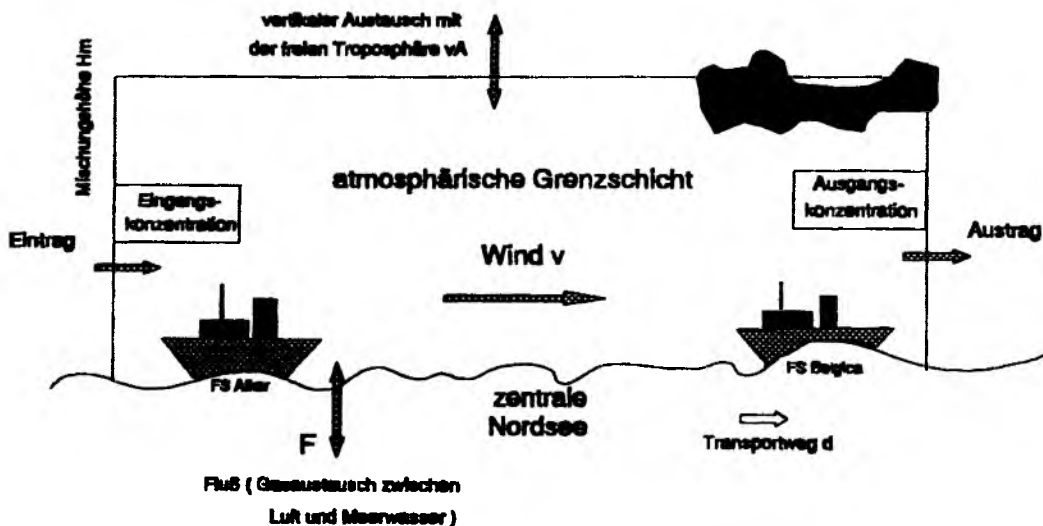


Abb. 53: Mehrfachbeprobung von Luftmassen über FS Alkor und FS Belgica. Parameter für die verwendeten Box-Modelle (Nordsee-Experiment, Meßkampagne 6, Herbst 1991).

Die Bilanzierungen wurden auf einige ausgewählte Probenpaare des Nordsee-Experimentes angewendet, um die Veränderungen innerhalb der Luftmasse während des Transportes über das Meer zwischen FS Alkor und FS Belgica zu beschreiben. Es wurde darauf geachtet, daß die Bildung und besonders der Vergleich von Mittelwerten eine kritische Angelegenheit ist. Für die Berechnungen wurden daher nur Luftprobenpaare für die Mittelung der Gehalte ausgewählt, die Luftmassen gleicher Herkunft und Geschichte entnommen wurden (vgl. Kap. 6.1.6.3). Es wurden nur die Luftmassenprobenpaare der zentralen Nordsee zwischen FS Alkor und FS Belgica berücksichtigt, die, unbeeinflusst von lokalen Kontaminationsquellen, ihren Weg von FS Alkor als erster Probenstation bis zum Forschungsschiff FS Belgica nahmen.

13.1.1 Box-Modell (Lagrangescher Ansatz) - Berechnung von Austauschgeschwindigkeiten

Zunächst wurde ein Lagrangesches Modell (Kap. 2.6) genutzt, welches die zeitliche Konzentrationsänderung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe innerhalb eines Luftpaketes in der gut durchmischten planetarischen Grenzschicht erfaßt. Die Bilanz wird durch die Formel 25 (vgl. Kap. 2.6) beschrieben:

$$C_{s2} = C_{s1} \cdot \exp\left(-\left(k_p + k_c\right) \cdot \frac{d}{v}\right) + \frac{F \cdot d}{v \cdot H_m} \cdot \exp\left(-\left(k_p + k_c\right) \cdot \frac{d}{v}\right) \quad (25)$$

Der Koeffizient der Formel, der sich aus Austausch- und Abbaukoeffizient zusammensetzt ($K_p + K_c$), ist ein Maß für die Veränderungen innerhalb der Luftpakete. Für die betrachteten Verbindungen ist der Abbaukoeffizient (k_c = Abbau durch OH-Radikale/Gesamtmasse) über die betrachtete kurze Transportstrecke zu vernachlässigen. Für die Verbindung mit der kürzesten Lebenszeit (Trichlorethen: 10 Tage), beträgt der chemische Abbau auch bei Annahme sehr hoher OH-Teilchendichten ($5 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³) innerhalb von 5 Stunden nur 2 %. Der gesamte Austauschkoeffizient ist dann der Vermischung mit anderen Luftmassen zuzuschreiben, und über den Exponenten der Formel 25 kann die Austauschgeschwindigkeit vA ($vA = k_p \cdot H_m$) berechnet werden, die die Konzentrationszu- und -abnahme der verschiedenen Verbindungen beschreibt. Bei den mittleren Bedingungen während des Experimentes wurde für die meisten Verbindungen trotz zusätzlichem Eintrag durch das Meerwasser zwischen beiden Forschungsschiffen eine Abnahme der Konzentration über den 177 km langen mittleren Transportweg d (Windgeschwindigkeit v : 11 m/s) in der atmosphärischen Grenzschicht von 700 m Höhe (H_m) beobachtet, der 4,5 h dauerte.

Für die Austauschgeschwindigkeiten der verschiedenen Verbindungen wurden Werte zwischen -0,42 cm/s und 3,91 cm/s berechnet. Die positiven Werte können so betrachtet werden, daß es die Geschwindigkeiten sind, mit denen unkontaminierte Luft von oben in die atmosphärische Grenzschicht einströmt, aus der mit der gleichen Geschwindigkeit Luft mit zu dem Zeitpunkt herrschender Konzentration herausströmt. Die dadurch erfolgte Verdünnung verteilt sich auf die gesamte Grenzschicht. Die Unterschiede der Austauschgeschwindigkeiten rühren vermutlich nicht daher, daß der Austausch für die Verbindungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten erfolgt. Eine mögliche Erklärung ist die Vermischung mit Luftmassen, die die Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Das würde im vorliegenden Falle bedeuten, daß die verdünnende Luft die geringsten Konzentrationen von Trichlorethen (40) (3,7 cm/s), Dibromchlormethan (62) (3,91 cm/s) und Tribrommethan (73) (2,98 cm/s) enthält. Das ist sehr wahrscheinlich, da diese Verbindungen labil sind und in gering kontaminierten Luftmassen, die photochemisch gealtert sind, stärker abgebaut sind als die anderen Verbindungen. Die Zugewinne der Verbindungen Dibrommethan (38) und Dichlorbrommethan (41) beim Transport über die Nordsee könnten durch höhere Konzentrationen der vermischenden Luftmassen beschrieben werden.

Bei arktischen Luftmassen (Meßkampagne 5), die relativ arm an den Verbindungen 1,2-Dichlorethan (29), Trichlorethen (40), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64), Tetrachlorethen (65) und Tribrommethan (73) sind, wurden höhere Konzentrationen der beiden Verbindungen Dibrommethan (38) und Trichlorethen (41) festgestellt. Somit werden die Luftmassen, die durch englische oder europäisch-kontinentale Luft kontaminiert wurden, während des Transportes über die Nordsee mit Luft, die in ihrer Zusammensetzung nordatlantischer oder arktischer Luft entspricht, vertikal oder lateral vermischt. Einige Veröffentlichungen weisen darauf hin, daß die Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen (z.B. Tetrachlorethen und Tribrommethan) oberhalb der durchmisch-

ten Schicht sehr stark abfallen (Class & Ballschmiter, 1987; Atlas, 1992) und daher zu vernachlässigen sind, so daß auch Luft der freien Troposphäre als vermischende Luft in Frage kommt.

Tab. 17: Austauschgeschwindigkeiten (zentrale Nordsee, September 1991).

Verbindungen	Eingangskonzentration Luft FS Alkor (ng/m ³)	Air-Sea Exchange (ng/m ² ·h) (-: Fluß ins Wasser)	Ausgangskonzentration Luft FS Belgica (ng/m ³)	Bilanz %	Austausch- geschwindigkeiten vA (cm/s)
1,2-Dichlorethan (29)	56,8	?	38,6	68	1,7
Dibrommethan (38)	9,3	179,8	11	105	-0,2
Trichlorethan (40)	76,6	245,2	33,4	43	3,7
Bromdichlormethan (41)	1,7	4	1,9	110	-0,4
Dibromchlormethan (62)	2,2	40,4	1	41	3,9
1,2-Dibromethan (64)	1,5	-11,3	0,8	56	2,5
Tetrachlorethan (65)	98,7	12,1	75,2	76	1,2
Tribrommethan (73)	25,9	1012	16,3	50	3,0

- A: mittl. Luftkonzentration auf FS Alkor während der Probenahmen 3, 4, 7, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 26
 B: mittl. Luftkonzentration auf FS Belgica während der Probenahmen 3, 4, 7, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 26
 C: Luftkonz. auf FS Belgica/ (Luftkonz. auf FS Alkor + (Air-Sea Exchange · 177 km (d)/ (11 m/s (v) · 700 m (Hm) · 100, [%])
 D: Austauschgeschwindigkeiten vA = (K_p + K_d) · 700 m (Hm)

Leichtflüchtige halogenierte Verbindungen als Interpretationshilfe für atmosphärenchemische Experimente und Depositionsstudien

Interessant ist der Vergleich der im vorigen Kapitel berechneten Austauschgeschwindigkeiten mit den Depositionsgeschwindigkeiten, die von Schwermetallgruppen, die ebenfalls an dem Nordsee-Experiment beteiligt waren, berechnet wurden. Während des Nordsee-Experimentes wurde aufgrund der anthropogenen Schwermetalle Blei und Cadmium sowie der Krustenelemente Aluminium und Mangan eine Depositionsgeschwindigkeit von 2 cm/s festgestellt, die vertikale und laterale Mischung einschloß (Jickells & Spokes, 1992). Die vertikalen Austauschgeschwindigkeiten (vA) mancher leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe zeigen ähnliche Größenordnungen. Da die meisten leichtflüchtigen Verbindungen während der Meßkampagne aus dem Meerwasser in die Atmosphäre emittiert wurden und ihre Verdünnung daher ausschließlich durch vertikale und laterale Vermischung erklärt werden muß, ist anzunehmen, daß die sog. Deposition der Schwermetalle und Aerosole ebenfalls ausschließlich durch laterale und vertikale Vermischungsprozesse verursacht wurde. Ein weiteres Argument dafür ist, daß das Verhältnis von feinem (< 2 µm) zu grobem (2-10 µm) partikulären Material auf beiden Schiffen ähnlich war. Diese Beobachtungen belegen, daß während des Experimentes keine Aerosole und Schwermetalle zwischen die Schiffe in die Nordsee gelangten, sondern daß die kontaminierten Luftmassen mit sauberen Luftmassen vermischt wurden und die Kontaminanten mit diesen Luftmassen weitertransportiert werden.

Durch diese Betrachtung zeigt sich, daß die leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe als Interpretationshilfe für atmosphärenchemische Experimente und Depositionsstudien herangezogen werden können.

13.1.2 Bilanzierung von Transport und Senken in einem Zeitraum von 10 Tagen über der offenen Nordsee (Eulerscher Ansatz)

Die leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe wurden unter Berücksichtigung der Vorgänge, die während des Nordsee-Experimentes (Meßkampagne 6) beim Transport der leichtflüchtigen Verbindungen über das Meer wirksam waren (Abbau durch OH-Radikale, Photolyse, Auswaschung durch Regen inklusive Luftmassenwechsel, Air-Sea Exchange, vertikale und laterale Verdünnung mit gering kontaminierter Luft), über den 10tägigen Zeitraum bilanziert. Es wird gezeigt, wie groß der Einfluß der einzelnen Parameter auf die Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen ist, um die Bedeutung der Prozesse abzuschätzen. Dazu wurde das Eulersche Modell (Kap. 2.6) verwendet, das sich für die Bilanzierungen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe als übersichtlicher erweist als das oben für die Austauschrechnungen genutzte Lagrangesche Modell. Die Bilanz lautet zur Erinnerung (vgl. Kap. 2.6):

$$\frac{dM}{dt} = F_{in} + F_{ASE} - F_{aus} - F_{trop} - F_{OH} - F_{UV} - F_{Regen} \approx 0 \quad (27)$$

dM/dt :	zeitliche Änderung der Konzentration in der Box
F_{in} :	Eintrag durch Advektion [g/Zeit]
F_{ASE} :	Eintrag (Austrag) durch Air-Sea Exchange [g/Zeit]
F_{aus} :	Austrag durch Advektion [g/Zeit]
F_{trop} :	Austausch mit der freien Troposphäre [g/Zeit]
F_{OH} :	Abbau durch OH-Radikale [g/Zeit]
F_{UV} :	Photolyse [g/Zeit]
F_{Regen} :	Austrag durch Regen [g/Zeit]

Die Randbedingungen für die Bilanzierung (Abb. 53) sind:

Zeitraum: 10 Tage (240 h)
Distanz: FS Alkor/ FS Belgica: 177 km
mittl. Windrichtung: FS Alkor 239°, FS Belgica 245°
mittlere Windgeschwindigkeit : 11 m/s
mittlere Lufttemperatur: 15,1°C
mittlere Mischungshöhe: 700 m
Regen: 27,7 mm
OH-Radikale: $5 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³
Grundfläche der Box: 177000 m²
Volumen der Box: $1,24 \cdot 10^8$ m³
Luftfluß durch die Box: $6,65 \cdot 10^9$ m³/10 Tage

Tab. 18 zeigt, welche atmosphärischen Gehalte und Konzentrationsänderungen (absolut und prozentual) in 10 Tagen durch die Vorgänge erklärt werden können. Nach Berücksichtigung des Aus- und Eintrages durch Air-Sea Exchange (-9-40 % vom Austrag, Spalten D und E), der maximalen Auswaschung durch Regen (Berechnungen: Kap. 10.6), inklusive Luftmassenwechsel (2-12 % vom Eintrag, Spalte F und G), dem Abbau durch OH-Radikale (0,07-1,8 % vom Eintrag, Spalten H und I) und der Senke durch Photolyse, die für die chlorierten Verbindungen keine Bedeutung besitzt und für die meisten bromierten Verbindungen nicht bekannt ist (1,7 % für Tribrommethan vom Eintrag, Spalte J), bleibt für die Verbindungen ein unerklärter Anteil der zwischen den Probennahmeorten beobachteten Konzentrationsdifferenz übrig (Spalte O) (Summe der Abweichungen von 100 %

Tab. 18: Eulersche Bilanzierungen (zentrale Nordsee, September 1991), Randbedingungen siehe Text.

Bilanzen für die Zentrale Nordsee (18.9.-28.9.1991)							
Substanz	A	B	C	D	E	F	G
	Luftkonz.	F_{in}	Luftkonz.	F_{out}	Bilanz	Bilanz	F-ASE
	FS Alkor	FS Alkor	FS Belgica	FS Belgica	-: Verlust		-: ins Wasser
	ng/m ³	g/10 Tage	ng/m ³	g/10 Tage	g/10 Tage	%	ng/m ² ·h
1,2-Dichlorethan (29)	56,8	378	38,6	257	-121	68,0	?
Dibrommethan (38)	9,3	62	11	73	11	117,7	179,8
Trichlorethan (40)	76,6	510	33,4	222	-288	43,5	245,2
Bromdichlormethan (41)	1,7	11,3	1,9	12,6	1,3	111,5	4
Dibromchlormethan (62)	2,2	15	1	6,6	-8,4	44,0	40,4
1,2-Dibrommethan (64)	1,5	10	0,8	5,3	-4,7	53,0	-11,3
Tetrachlorethan (65)	98,7	657	75,2	500	-157	76,1	12,1
Tribrommethan (73)	25,9	172	16,3	108	-64	62,8	1012
	H	I	J	K	L	M	N
	F_{ASE}	F_{ASE}	F_{Regen}	F_{Regen}	F_{OH}	F_{OH}	F_{OH}
	g/10 Tage	% von F_{out} Austrag	g/10 Tage	% von F_{in}	g/10 Tage	% von F_{in} vom Eintrag	g/10 Tage
1,2-Dichlorethan (29)	?		26	7	0,67	0,18	-
Dibrommethan (38)	7,6	10	2	3	0,06	0,09	?
Trichlorethan (40)	10,4	5	45	9	9	1,76	-
Bromdichlormethan (41)	0,17	1	0,42	4	0,01	0,06	?
Dibromchlormethan (62)	1,7	26	0,73	5	0,01	0,05	?
1,2-Dibrommethan (64)	-0,48	0	1,23	12	0,02	0,20	?
Tetrachlorethan (65)	0,51	0	50	8	0,77	0,12	-
Tribrommethan (73)	42,9	40	3,5	2	0,12	0,07	1,7(1%)
	O	P	Q	R	S	T	U
	Bilanz	Luftkonz.	Arktluft	Bilanz	O-Luft	Bilanz	Hypothetische
	erklärt	Arktis	50 %	erklärt	50 %	erklärt	Luft (50%)
	%	ng/m ³	(g/10 Tage)	%	(g/10 Tage)	%	ng/m ³
1,2-Dichlorethan (29)	137	44	335	130	175,7	68	10,2
Dibrommethan (38)	92	11,1	67,9	93	33,8	46	12,6
Trichlorethan (40)	210	2,1	262	118	233	105	0
Bromdichlormethan (41)	87	2	12,3	98	5,5	40	2,1
Dibromchlormethan (62)	242	1,5	12,4	188	8	121	0
1,2-Dibrommethan (64)	157	0,4	5,6	107	4,2	79	0,1
Tetrachlorethan (65)	121	46,2	482	97	303,1	61	51,7
Tribrommethan (73)	194	18,0	145	134	104,8	97	3,3
Summe der 100% Abweichungen:	482			189		235	

Berechnungen

A: Luftkonz.(FS Alkor)
 B: A·11 m/s·10 Tage·700
 C: Luftkonz. (FS Belgica)
 D: B·11 m/s·10 Tage·700
 E: D - B
 F: D/B·100
 G: Air-Sea Exchange (ng/m²·h)
 H: Fluß-177 km·10 Tage
 I: D/B·100

J: Auswaschung·700 m·177 km
 K: F/A·100
 L: Senke durch Reaktionen mit OH
 M: H/A·100
 N: Senke durch Photolyse
 O: (B + H - J - L - N)/D
 P: Luftkonz. (Arktis)
 Q: 1/2 (B + H - J - L - N) + 1/2 (B·11 m/s·10 Tage·700 m)
 R: Q/D·100

S: 1/2(B + H - J - L - N)
 T: S/D·100
 U: Konzentration einer Luft, die bei
 50 % Ersatz der Eingangsluft, die
 Konzentrationen über FS Belgica
 (Ausgangsluft) erklären kann

"100 % = ausgeglichene Bilanz": 482 %). Für die meisten Verbindungen fehlt dabei in der Bilanzierung eine Senke. In einem Ansatz wurde versucht, die Senke durch die Vermischung der Luft mit 50 % Arktisluft (Formel 27), die im September 1991 während Meßkampagne 5 untersucht wurde, zu bilanzieren (Tab. 18, Spalte P-R). Die Summe der 100 %-Abweichungen sinkt auf 189 %, und für einige Verbindungen ist die Bilanz dadurch ausgeglichen. Unter Berücksichtigung der Meßungenauigkeiten ist die Erklärung der Konzentrationsabnahmen durch die Zumischung von nordatlantischer oder arktischer Luft befriedigend. In einem weiteren Ansatz wurde versucht, die Senke durch Einmischung von 50 % hypothetischer 0-Luft (Luft ohne Konzentrationen der Verbindungen, angenommene Konzentration in der freien Troposphäre) auszugleichen. Hier lag die Summe der 100 %-Abweichungen bei 235 % und zeigte damit eine größere Abweichung. Die Bilanz war für einige gegenüber UV- und OH-Radikale labile Verbindungen wie Trichlorethen (40), Dibromchlormethan (62) und Tribrommethan (73) fast ausgeglichen. In Spalte U ist die Zusammensetzung einer Luftmasse dargestellt, die bei 50 %iger Einmischung zur Eingangsluft die Konzentrationsänderungen der Verbindungen gut erklären kann. Diese Luft kann die Zusammensetzung der freien Troposphäre repräsentieren.

Durch die Berechnungen wurde deutlich, daß der wesentlichste Prozeß, der den Gehalt der leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen über dem offenen Meer bestimmt, der Antransport von Luftmassen unterschiedlicher Zusammensetzung ist. Die obige Berechnung und die Beobachtung, daß an der Sylter Küste im allgemeinen die niedrigsten Konzentrationen der anthropogenen Kontaminanten in Luftmassen aus westlichen Richtungen beobachtet wurden (Probennahmekampagnen 3 und 6), zeigen, daß viele aus Westen kommende, über England und den europäischen Kontinent streifende und dort kontaminierte Luftmassen bei ihrem Gang über die Nordsee mit Reingluft aus dem Nordatlantik, der Arktis oder der freien Troposphäre verdünnt werden (s. Kap. 13.1).

13.2 Atmosphärengehalte, Transporte, Air-Sea Exchange im Bereich der Nord- und Ostsee während verschiedener Jahreszeiten

Der Anteil des mit dem Modell von Liss und Slater (1974) berechneten Air-Sea Exchange am Gesamtgehalt und -transport der leichtflüchtigen Verbindungen in der atmosphärischen Grenzschicht (Einheitshöhe: 1000 m) über der gesamten Nord- und Ostsee wurde während verschiedener Jahreszeiten und Meßkampagnen bestimmt. Es sollten damit weitere Hinweise zu den Quellen der Verbindungen im Nord- und Ostseeraum und eine Vorstellung vom Massengehalt und -transport in der atmosphärischen Grenzschicht über den nordeuropäischen Randmeeren gegeben werden. Der Bilanzierung liegt der vereinfachende Ansatz zugrunde, daß zwei Boxen jeweils über Nord- und Ostsee gesetzt wurden, deren rechteckige Grundflächen die Oberflächen der Meeresgebiete repräsentieren. Die Höhen der Boxen entsprechen der Höhe der durchmischten Schicht, der zum besseren Vergleich die Einheitshöhe 1000 m zugewiesen wurde. Der Transport wird von West nach Ost durch die Seitenfläche der Box postuliert.

Die atmosphärischen Gesamtgehalte der Verbindungen in der Grenzschicht, die stündlichen Transporte (näherungsweise der Austrag aus der Atmosphäre über den Meeresgebieten durch Advektion) und der stündliche Gasaustausch zwischen Luft und Meerwasser über die gesamte Meeresfläche (keine Berücksichtigung der erhöhten Konzentrationen in Küstengewässern) wurden auf der Grundlage der in und über Nord- und Ostsee gemessenen Wasser- und Luftkonzentrationen und meteorologischen Bedingungen berechnet. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 19.

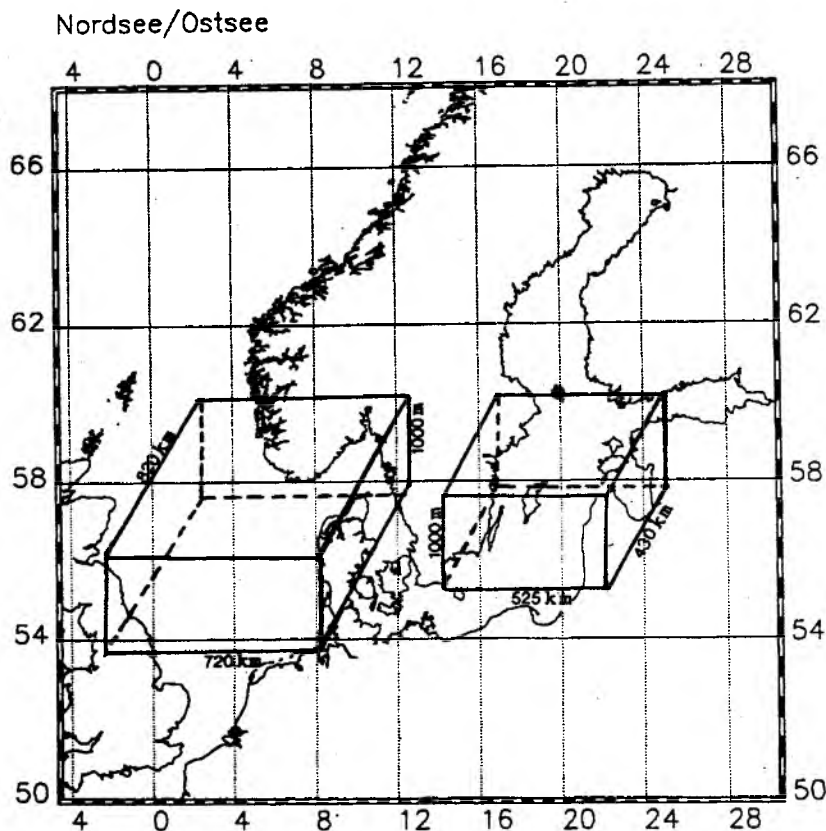


Abb. 54: Die Atmosphäre über Nord- und südl. Ostsee. Grundfläche sind die Meeresflächen, Einheitshöhe der atmosphärischen Grenzschicht 1000 m.

Die %-Anteile (Reihe D) besagen, wieviel der über das Meeresgebiet transportierten Substanzmenge durch den Air-Sea Exchange (ASE) zu diesem Zeitpunkt erklärt werden können. Die Tribrommethan-Emissionen aus dem Meerwasser der Ost- und Nordsee (16-230 %) können gegenüber allen anderen Verbindungen der jeweiligen Meßkampagne den größten Anteil der über die Meeresgebiete transportierten Verbindung erklären. Im Sommer wurden in den beprobten Gebieten der Ostsee (Meßkampagne 8) sehr hohe Konzentrationen im Wasser gefunden und für die meisten Verbindungen geringe Konzentrationen in der Atmosphäre. Das führte bei den Berechnungen zu den höchsten beobachteten Flüssen aller Verbindungen aus dem Meerwasser und damit zu den größten bestimmten ASE-Anteilen während aller Meßkampagnen. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um lokale kurzfristige Effekte, da z.B. der 230 %-Anteil des Tribrommethan-ASE am Gesamttransport nur durch schnelle, nachfolgende Vermischung mit tribrommethanloser Luft oder durch schnellen Abbau der Verbindung in der Atmosphäre zu erklären ist.

Tab. 19: Massenbilanzen der atmosphärischen Grenzschicht über Nord- und Ostsee, Air-Sea Exchange und Transporte während verschiedener Jahreszeiten.

<p>A: Gesamtgehalt der Verbindungen über Nord- und Ostsee bis Mischungshöhe B: Air-Sea Exchange pro Stunde, über die gesamte Meeresfläche (negative Werte bedeuten Meerwasser als Senke) C: Transport mit Wind pro Stunde (durch Seitenfläche der Box, Abb. 54) D: Anteil des Air-Sea Exchange am Transport</p>					
		Meßkampagne 2	Meßkampagne 8	Meßkampagne 2	Meßkampagne 6
Parameter	Einheiten	Ostsee	Ostsee	Nordsee	Nordsee
		Frühjahr	Sommer	Frühjahr	Herbst
Fläche (Grundfläche)	km ²	226000	226000	575000	575000
Länge (Seitenfläche)	km	430	430	820	820
Breite	m	525	525	700	700
Mischungshöhe	m	1000	1000	1000	1000
Wind	m/s	7,8	6	9,4	11
Dibrommethan (38)					
Konzentration	ng/m ³	12,5	6,8	12,9	9,8
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	47,4	-	168	180
A: Gesamtgehalt	kg	2825	1537	7417	5635
B: Air-Sea Exchange	kg/h	10,7	-	96,6	103,5
C: Transport	kg/h	150,5	64,5	360	320
D: Anteil	%	7,1	-	26,8	32,3
Trichlorethen (40)					
Konzentration	ng/m ³	178	27,2	48,3	56
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	246	214	218	245
A: Gesamtgehalt	kg	40228	6147	27772	32200
B: Air-Sea Exchange	kg/h	55,6	48,4	125	141
C: Transport	kg/h	2150	243	1337	1804
D: Anteil	%	2,6	19,9	9,3	7,8
Bromdichlormethan (41)					
Konzentration	ng/m ³	1,7	1,7	1,8	1,6
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	-1,2	8,4	-0,8	4
A: Gesamtgehalt	kg	384	384	1035	920
B: Air-Sea Exchange	kg/h	-0,3	1,9	-0,5	2,3
C: Transport	kg/h	21,5	17,2	49,9	51,9
D: Anteil	%	-1,4	11,0	-1,0	4,4
Dibromdichlormethan (52)					
Konzentration	ng/m ³	1,9	2,9	2,1	1,8
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	-2,4	127	13,8	40
A: Gesamtgehalt	kg	429	655	1207	1035
B: Air-Sea Exchange	kg/h	-0,5	28,7	7,9	23
C: Transport	kg/h	21,5	25,8	58,3	58,4
D: Anteil	%	-2,3	111,2	13,6	39,4
1,2-Dibromethan (54)					
Konzentration	ng/m ³	1,4	4,4	1,2	1,1
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	13,4	-98	-4,7	-11,3
A: Gesamtgehalt	kg	316	994	690	632
B: Air-Sea Exchange	kg/h	-3	22,1	-2,7	-6,5
C: Transport	kg/h	16,9	40,8	33,3	35,7
D: Anteil	%	-17,8	54,2	-8,1	-18,2
Tetrachlorethen (55)					
Konzentration	ng/m ³	262	98	157	87
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	93,6	132	188	12
A: Gesamtgehalt	kg	59121	22148	90275	50025
B: Air-Sea Exchange	kg/h	21,2	29,8	108	6,9
C: Transport	kg/h	3182	941,2	4346	2870
D: Anteil	%	0,7	3,2	2,5	0,2
Tribrommethan (73)					
Konzentration	ng/m ³	22,9	18,9	23,6	22,4
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	203	1788	918	1012
A: Gesamtgehalt	kg	5175	4271	13570	12880
B: Air-Sea Exchange	kg/h	45,9	404	527,8	582,9
C: Transport	kg/h	276,5	175,5	655	730
D: Anteil	%	16,6	230,2	80,6	79,8

Die starken Korrelationen der Verbindungen Tribrommethan (73), Dibromchlormethan (62), Bromdichlormethan (41) und Dibrommethan (38) in der Atmosphäre über Nord- und Ostsee während aller Meßkampagnen (Anhang 3, Tab. 11; Kap. 9, Abb. 41) deuten auf gemeinsame Quellen hin. Eine dieser gemeinsamen Quellen kann das Meerwasser darstellen. Der Beitrag des Air-Sea Exchange der Verbindungen aus Nord- und Ostsee zu ihrem Atmosphärengehalt besitzt jedoch stark unterschiedliche Werte. So können zum Beispiel im Herbst über der Nordsee 80 % des Tribrommethan, das stündlich das Meeresgebiet der Nordsee verläßt, durch Emission aus dem Meerwasser erklärt werden, jedoch nur 40 % des Dibromchlormethans, 4 % des Bromdichlormethans und 32 % des Dibrommethantransportes (Tab. 19). Dieser Befund bedeutet entweder, daß es für die verschiedenen Verbindungen weitere starke Quellen geben muß oder daß sie unterschiedliche atmosphärische Lebenszeiten besitzen, wenn ihre gemeinsame stärkste Quelle das Meerwasser ist. Die Lebenszeiten der drei Verbindungen sind nicht bekannt. Ihre Reaktivität gegenüber OH-Radikalen ist nicht sehr stark und vergleichbar mit der des Tribrommethan (Kap. 2.3.2). Es ist möglich, daß sie ähnlich wie Tribrommethan UV-Licht absorbieren können und dadurch photolytisch gespalten werden, was ihre Lebenszeit stark verkürzt.

Falls die Lebenszeiten der drei Verbindungen im Vergleich zum Tribrommethan nicht deutlich größer sind, sind die Dibrommethan-, Dibromchlormethan- und Bromdichlormethangehalte in der Atmosphäre darauf zurückzuführen, daß sie an den Küsten durch biogene und anthropogene Aktivitäten in die Umwelt gelangen und durch chemische Reaktionen, etwa analog zur nukleophilen Substitution im Meerwasser, aus dem in die Atmosphäre emittierten Tribrommethan (Kap. 2.1.1) entstehen. Auch die radikalische Reaktion der Folgeprodukte des Tribrommethan oder des Brommethan mit ubiquitär vorhandenen Chlor- oder Bromatomem ist möglich:

- a) 1. $\text{CHBr}_3 + h\nu \rightarrow \text{CHBr}_2\cdot + \text{Br}\cdot$ (Barrie & Hoff, 1984),
 2. $\text{CHBr}_2\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CHBr}_2\text{Cl}$ (Hypothese)
- b) 1. $\text{Br}\cdot + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_2\text{Br}\cdot$, (Hypothese, bekannte Reaktion für Chlormethan und Chloratome, Finlayson-Pitts, 1986)
 2. $\text{Br}\cdot + \text{CH}_2\text{Br}\cdot \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2$ (Hypothese).

Nach Pellizarri & Krost (1984) sollen atmosphärische Reaktionen nicht nachweislich zum Gesamtgehalt der Luft mit leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen beitragen.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Lebenszeiten der Verbindungen unterschiedlich sind und aufgrund der guten Photolyse von bromierten organischen Verbindungen in der Reihenfolge Bromdichlormethan, Dibrommethan, Dibromchlormethan und Tribrommethan abnehmen. Daher wird hier angenommen, daß das Meerwasser die wesentliche gemeinsame Quelle der Verbindungen darstellt.

Der Air-Sea Exchange der anthropogenen Verbindung Tetrachlorethan (65) besitzt erwartungsgemäß einen niedrigen Anteil von 0,2-3 % am Gesamttransport durch die Modell-Box-Seitenflächen während aller Meßkampagnen. Der Anteil des Trichlorethan (40) ist mit 2-20 % leicht höher.

14 Quellen der atmosphärischen leichtflüchtigen Verbindungen für den Nord- und Ostseeraum

Im folgenden wird zusammenfassend erläutert, über welche Quellen die Verbindungen 1,2-Dichlorethan (29), Trichlorethen (40), Tetrachlorethen (65) sowie die bromierten Verbindungen Dibrommethan (38), Bromdichlormethan (41), Dibromchlormethan (62), 1,2-Dibromethan (64) und Tribrommethan (73) über die Gebiete der Nord- und Ostsee gelangen.

1,2-Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen

Die anthropogene Verbindung 1,2-Dichlorethan (29) (Weltemission: 1.200.000 t/a), die vorwiegend während chemischer Produktionsprozesse und als Benzinzusatz in die Atmosphäre gelangt, Trichlorethen (40) (Weltemission: 260.000-600.000 t/a), das vorwiegend bei der Metallreinigung eingesetzt wird und Tetrachlorethen (65) (Weltemission: 1.100.000 t/a) (Pearson, 1981), das ebenfalls auf direktem Wege als Lösungs- und Textilreinigungsmittel in die Atmosphäre gelangen kann, erreichen die marine Atmosphäre von Nord- und Ostsee ebenfalls durch anthropogene Aktivitäten. Aufgrund ihrer atmosphärischen Lebenszeiten von 56-105 Tagen (29), 3-10 Tagen (40) und 70-136 Tagen (65) waren in der Atmosphäre aufgrund der Emissionsdaten der 80er Jahre Konzentrationen (globale Mittelwerte) von 56-105 ng/m³ für 1,2-Dichlorethan (29), für Trichlorethen (40) Konzentrationen zwischen 0,5 und 5 ng/m³ und für Tetrachlorethen (65) Konzentrationen zwischen 64 und 124 ng/m³ Luft zu erwarten. Die in dieser Arbeit in unkontaminierter Atmosphäre (besonders in den Sommer- und Herbstmonaten) nachgewiesenen Konzentrationen zeigen zu allen Jahreszeiten geringere Gehalte der Verbindungen in hintergrundbelasteter Luft (s. Kap. 7). Sie liegen häufig um den Faktor 1,5-2 unter den für die 80er Jahre angegeben Hintergrundkonzentrationen (Tab. 12) für die Nordhemisphäre und spiegeln einen Rückgang der Emissionen der Verbindungen wider, wie es von Singh und Mitarbeitern (1991) für Kalifornien festgestellt wurde. Da bei der Konzentrationsbestimmung auch meteorologische Parameter, jahreszeitliche Unterschiede und die Einflüsse der Probennahmeorte zu berücksichtigen sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Quantifizierung des Trends verzichtet.

Meist lagen die Konzentrationen der drei Verbindungen über Nord- und Ostsee deutlich über den zu erwartenden mittleren globalen Werten. Besonders im Frühjahr und bei Winden aus südlichen Richtungen, die kontinentale Luftmassen über Nord- und Ostsee führten (kontaminiert in Westeuropa), und wenn der Wind über eine Quelle streifte, die regionale Auswirkungen besaß (u.a. Helsinki, Stockholm, Tallinn, Kiel, Göteborg, London, Hamburg, Bremen, Ruhrgebiet), wurden erhöhte Konzentrationen der Verbindungen gemessen. Erhöhte Konzentrationen in der Frühjahrsluft der nördlichen Ostsee bei östlichen Winden wiesen die osteuropäischen Länder als starke Quellgebiete aus. Hov (1992) beschrieb ebenfalls sehr stark mit Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Ozon kontaminierte Luft in diesem Gebiet im Frühjahr.

Die Verbindungen gelangen im wesentlichen luftgetragen in die marine Atmosphäre von Nord- und Ostsee, jedoch wurden Trichlorethen (40) und Tetrachlorethen (65) (für 1,2-Dichlorethan liegen keine Werte vor) zusätzlich aus Nord- und Ostsee an die Atmosphäre abgegeben. Diese Quelle trägt von Frühjahr bis Herbst für Tetrachlorethen ca. 1 % und für Trichlorethen im Mittel ca. 10 % zum Gesamttransport der Verbindungen über die Meere bei (s. Kap. 13.2).

1,2-Dibromethan

Eine bromierte Verbindung, die ebenfalls vorwiegend durch anthropogene Quellen in die Atmosphäre der Nord- und Ostsee gelangt, jedoch auch biogene Quellen besitzt, ist 1,2-Dibromethan. Die Verbindung wies meistens positive Korrelationen mit den anthropogenen Verbindungen Tetrachlorethen, Trichlorethen und 1,2-Dichlorethan auf. Sie wird als Desinfektionsmittel in der Agrarwirtschaft (z.B.: USA 1983: 10.000 t/a) und als Zusatz zu verbleitem Benzin und Flugbenzin (z.B.: USA 1983: 111.000 t/a) zusammen mit 1,2-Dichlorethan in ähnlichen Größenordnungen eingesetzt (Zahlen für Deutschland lagen nicht vor). Auch in der Atmosphäre über der amerikanischen Ostküste war der 1,2-Dibromethangehalt durch die anthropogenen Quellen zu erklären (Mantoura et al., 1982). Die höchsten Konzentrationen und deutliche Korrelationen mit den anthropogenen Verbindungen wurden im Herbst über der zentralen Nordsee nachgewiesen. Zu untersuchen wäre, ob die Verbindung in Großbritannien als Desinfektionsmittel eingesetzt wird oder ob der britische Autoverkehr eine wesentliche Quelle darstellt.

Das 1,2-Dibromethan kann ebenfalls durch biologische Aktivitäten an den Küsten in die Atmosphäre gelangen. Es wurden zum Beispiel auf Sylt deutliche Korrelationen des 1,2-Dibromethan mit den bromierten Verbindungen Tribrommethan, Dibromchlormethan und Dibrommethan, die ein starkes natürliches Signal zeigen, beobachtet. Auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Algen gaben große Mengen des 1,2-Dibromethan an die Umgebungsluft ab. Im Sommer 1991, während der Meßkampagne 8, wurden erhöhte Werte im Meerwasser festgestellt, die zu einem starken Fluß der Verbindung aus dem Meerwasser führten und vermutlich durch eine Phytoplanktonblüte verursacht wurden. Während der anderen Meßkampagnen (Tab. 16) wurde jedoch im allgemeinen beobachtet, daß die Atmosphäre im Gegensatz zum Meerwasser häufig um mehrere hundert Prozent übersättigt war und dadurch während der meisten Beobachtungszeiträume ein Fluß der Verbindung aus der Atmosphäre ins Meerwasser erfolgte, das dadurch eine Senke für das 1,2-Dibromethan darstellt.

Tribrommethan, Dibromchlormethan, Bromdichlormethan und Dibrommethan

Die Verbindungen Tribrommethan (73), Dibromchlormethan (62), Bromdichlormethan (41) und Dibrommethan (38) zeigen deutliche Korrelationen während der Meßkampagnen. Die hohe Korrelation der drei Verbindungen deutet auf gemeinsame Quellen hin. Tribrommethan ist im allgemeinen die Verbindung mit der höchsten Konzentration in den Luftproben, gefolgt von Dibrommethan und den um eine Größenordnung geringer konzentrierten Verbindungen Dibromchlormethan und Bromdichlormethan. Die Konzentrationsschwankungen waren geringer als die beobachteten Konzentrationsunterschiede der anthropogenen chlorierten Verbindungen, die gleichmäßigste Verteilung besaß im allgemeinen Dibrommethan.

Der Tribrommethangehalt der gesamten Erdatmosphäre soll vorwiegend durch ozeanische Emissionen verursacht werden (Liss, 1986; Penkett, 1985; Fogelqvist, 1985; Nightingale, 1991). Für die Verbindungen Dibrommethan, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan wird dies vermutet (Moore und Tokarczyk, 1993). Der Air-Sea Exchange der Verbindungen und der Anteil des Air-Sea Exchange am Gesamttransport über Nord- und Ostsee besitzen stark unterschiedliche Werte. Diese Unterschiede werden wahrscheinlich durch unterschiedliche Lebenszeiten der Verbindungen verursacht. Das Meerwasser stellt damit die bedeutendste Quelle auch für diese bromierten Verbindungen dar (s. Kap. 13.2).

Aus der Literatur sind als anthropogene Emittenten die Wasserchlorierung (Fogelqvist et al., 1982) und die Papierindustrie (Suntio et al., 1988) bekannt. Die stärkste anthropogene Quelle für die bromierten Verbindungen in der Atmosphäre wurde im Kattegat für Tribrommethan mit 17 % bestimmt (Krysell & Fogelqvist, 1991). Während der Meßkampagnen in dieser Arbeit wurden ebenfalls wiederholt anthropogen verursachte Zunahmen der Tribrommethankonzentrationen (1,5-3fach) beobachtet. In Kiel, über Sylt und in der Ostsee wurden Luftproben untersucht, deren Gehalte an Tribrommethan gemeinsam mit denen der anthropogenen Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen zunahmen. In der Kieler Förde zeigte Tribrommethan hohe Frühjahrskonzentrationen besonders bei südlichen Winden, was deutlich den Stadteinfluß dokumentiert. Die Tribrommethankonzentration stieg im Herbst über der Nordsee um 50-80 %, als die Luft aus südlichen Richtungen während einer Inversion über See zog und durch ihren um 300-400 % erhöhten Gehalt an chlorierten anthropogenen Verbindungen den Einfluß kontinental verschmutzter Luft anzeigte. Verantwortlich konnten dafür gemeinsame urbane Quellen oder der Gang der Luftmassen über verschiedene Quellgebiete sein. Die zusätzlichen, vermutlich anthropogenen Quellen sind jedoch nur von lokaler Bedeutung. Für die anderen bromierten Verbindungen gilt analoges.

Im Durchschnitt erhöhte Luftkonzentrationen der bromierten Verbindungen wurden an allen Küsten gemessen. Diese zusätzlichen Quellen sind für Tribrommethan und für Dibromchlormethan im allgemeinen stärker als für Bromdichlormethan und Dibrommethan. Entweder können diese Atmosphärenkonzentrationen durch erhöhte Küstenwasserkonzentrationen (Nightingale, 1991) und durch bessere Austauschbedingungen für die im Meerwasser enthaltenen Verbindungen (z.B. durch brechende Wellen) verursacht werden oder durch biogene Quellen, wie z.B. zerfallendes organisches Material an den Küsten sowie Makroalgen. Diese Quellen besitzen zwar ebenfalls einen feststellbaren Einfluß auf die Konzentrationen der bromierten Verbindungen, der bis hinaus auf die offene Nord- und Ostsee gemessen werden kann. Aufgrund der begrenzten regionalen Ausdehnung der Küsten sind die Emissionen jedoch ebenfalls in ihrer Gesamtmenge gegenüber den Emissionen aus dem Meerwasser zu vernachlässigen. Die Meerwasseremissionen waren besonders in der sommerlichen Ostsee erhöht, was vermutlich durch Phytoplanktonblüten verursacht wurde, und führten zu lokal erhöhten Gehalten in der Atmosphäre.

Allgemein kann festgestellt werden, daß das Meerwasser für die Atmosphäre der Nord- und Ostsee die gemeinsam stärkste Quelle für die bromierten Verbindungen darstellt. Von allen Verbindungen besitzt Tribrommethan die stärksten zusätzlichen Quellen in den Küstengebieten der nordeuropäischen Randmeere. Eine atmosphärische Entstehung der Verbindungen Dibrommethan, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan aus Tribrommethan und Brommethan kann nicht völlig ausgeschlossen werden (s. Kap. 13.2). Es wird hier jedoch davon ausgegangen, daß auch diese Quelle bei Betrachtung der Gesamtmenge zu vernachlässigen ist.

15 Kreisläufe der anthropogenen Verbindungen

Die Frage bleibt zu klären, wie die anthropogenen Verbindungen Trichlorethen (40) und Tetrachlorethen (65) in die europäischen Randmeere gelangen, wenn während aller Beobachtungszeiträume ein Fluß der Verbindungen aus dem Meerwasser in die Atmosphäre gelangt. Es bieten sich dafür mehrere Erklärungen an, die vermutlich alle in Teilen zutreffen.

Erstens können die Verbindungen kontinuierlich über Flußwassereinträge in die nordeuropäischen Randmeere gelangen. Ein Beleg dafür ist, daß sich in Ästuaren stets erhöhte Konzentrationen der Verbindungen (Nightingale, 1991; Kuß, 1993) fanden. Dort wurden zum Beispiel 10fach höhere Konzentrationen für Tetrachlorethen gefunden; auch die bromierten Verbindungen Tribrommethan,

Dibromchlormethan und Bromdichlormethan zeigten 5 bis 10fach höhere Konzentrationen in den Küstengewässern Großbritanniens und des europäischen Kontinents.

Noch wesentlich deutlicher als der anthropogene Einfluß der Küstengewässer ist das saisonale Signal der Wasserkonzentrationen in allen Gebieten der Nordsee (Nightingale, 1993). Es wurde auch für einige leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der Ostsee (Klick, 1992) beobachtet. Die Wasserkonzentrationen steigen im Oberflächenwasser der Meere in den Wintermonaten, beginnend im Oktober stetig bis auf Maximalkonzentrationen in den Monaten Januar und Februar, um dann ab März wieder abzunehmen. Im Sommer wird die Abnahme der Wasserkonzentrationen in Küstennähe durch biologische Produktion überlagert (Nightingale, 1991). Die Konzentrationsabnahmen der anthropogenen Verbindungen während der Sommermonate hängen unter anderem ursächlich mit der Zunahme der Wassertemperatur und Ausbildung einer Temperatursprungschicht in austauscharmen Meeresgebieten zusammen, was einen Austrag der Verbindungen aus dem Oberflächenwasser begünstigt.

Es ergeben sich daraus folgende Erklärungsmöglichkeiten für die Beobachtungen dieser Arbeit. Die hier vorgestellten Flußrechnungen gelten für die Monate März, Juli und September. Die von anderen Autoren beschriebene Saisonalität wurde auch bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit sowohl für die Wasser- als auch für die Luftkonzentrationen beobachtet. Zunehmende Wassertemperaturen über die Sommermonate, ein permanenter Fluß der Verbindungen aus dem Meerwasser, zunehmende Labilisierung der atmosphärischen Grenzschicht und ein stärkerer luftchemischer Abbau führen sowohl im Wasser als auch in der Atmosphäre zu den geringen beobachteten Konzentrationen im September. Der Herantransport "sauberer" Luftmassen aus Reinluftgebieten verstärken den Effekt.

Das Oberflächenreservoir der norddeutschen Randmeere kann in den Wintermonaten wieder mit anthropogenen Verbindungen aufgefüllt werden, indem während der Abkühlung des Wassers die anthropogenen Kontaminanten aus der schlechter durchmischten atmosphärischen Grenzschicht der Anrainerstaaten, die damit höhere Konzentrationen aufweist (die Flußrichtung der anthropogenen Verbindungen kehrt sich um), aufgenommen werden. Die Flüsse, die eine hohe Fracht der Verbindungen zu allen Jahreszeiten aufweisen, können in den Wintermonaten aufgrund der niedrigen Temperaturen noch stärkere Kontaminationsträger sein als zu den anderen Jahreszeiten und dadurch zusätzlich erhöhte Konzentrationen in die Meere abgeben. Auch kann die intensivere und tiefere Durchmischung der Nord- und Ostsee in den Wintermonaten dazu führen, daß höhere Konzentrationen aus tieferen Wasserschichten in die Deckschicht eingemischt werden. In den untersuchten Meeresgebieten wurden leichte Konzentrationszunahmen mit der Tiefe beobachtet (Kuß, 1993), so daß von einer Sättigung des Wasserkörpers mit den Verbindungen ausgegangen werden kann. Somit wird die Hypothese, daß die Kontaminanten durch Flüsse und die Atmosphäre in den Wintermonaten in die gut durchmischten nordeuropäischen Randmeere gelangen, wahrscheinlicher, und man müßte dies durch Untersuchungen in den Wintermonaten klären.

16 Lebenszeiten der bromierten natürlichen Verbindungen

Die atmosphärischen Aufenthaltszeiten der Verbindungen, deren wesentliche Quelle das Meerwasser darstellt, wurden für die Nord- und Ostsee berechnet. Die meisten Autoren berechnen aus lokalen Konzentrationsmessungen den ozeanischen Gesamtfluß der Verbindungen für eine Weltmeeresoberfläche von $3,61 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$. Damit erhalten sie die atmosphärischen Lebenszeiten der Verbindungen für eine Gesamtmasse der Troposphäre von $4,25 \cdot 10^{18} \text{ kg}$ (ca. 10 km Höhe). Obwohl die vertikale Konzentrationsverteilung in der Atmosphäre nicht bekannt ist und viele Autoren eine Abnahme der Atmosphärengehalte über der planetarischen Grenzschicht (1 km) Höhe beschreiben (Atlas, 1992;

Class & Ballschmiter, 1988, 1986; Rasmussen & Khalil, 1983), wurde in der vorliegenden Arbeit ebenso verfahren, um die Literaturangaben mit den berechneten Werten dieser Arbeit vergleichen zu können.

Die Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengestellt. Unter anderem sind dort die globalen Ozeanemissionsraten und der Gesamtgehalt der Troposphäre aufgrund der vorliegenden Luft- und Meerwasserkonzentrationen berechnet.

Tab. 20: Atmosphärische Lebenszeiten bromierter Verbindungen über Nord- und Ostsee (Senken sind eingeklammert und bei der Mittelung nicht berücksichtigt).

Atmosphärische Lebenszeiten für Nord- und Ostsee (Frühjahr/Herbst)						
A: Konzentration $3,3e+18 \text{ m}^3$ (Volumen der Troposphäre: $4,25e+18 \text{ kg}$, Gewicht: 29 g/mol , bei Standarddruck ($1,0135 \text{ hPa}$)) B: Air-Sea Exchange $3,61e+18 \text{ m}^3$ (Fläche Ozeane) (negativer Wert bedeutet Fluß von der Atmosphäre ins Meerwasser) $[\text{g/a}]$ C: Atmosphärische Lebenszeit der Verbindung (B/A) in Tagen						
Parameter	Einheiten	Kampagne 2 Ostsee Frühjahr	Kampagne 8 Ostsee Sommer	Kampagne 2 Nordsee Frühjahr	Kampagne 6 Nordsee Herbst	Mittlere Werte Nordsee/Ostsee (Frühjahr bis Herbst)
Wind	m/s	7,8	6	9,4	11	8,6
Dibrommethan (38)						
Konzentration	ng/m ³	12,5	6,8	12,9	9,8	10,5
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	47,4	–	168	180	131,8
A: Gehalt (Trop)	g	$4,13e+10$	$2,24e+10$	$4,26e+10$	$3,23e+10$	$3,46e+10$
B: Air-Sea Exchange (glob)	g/a	$1,50e+11$	–	$5,31e+11$	$5,69e+11$	$4,17e+11$
C: Lebenszeit	Tage	100	–	29	21	30
Bromdichlormethan (41)						
Konzentration	ng/m ³	1,7	1,7	1,8	1,6	1,7
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	–1,2	8,4	–0,8	4	2,6
A: Gehalt (Trop)	g	$5,61e+09$	$5,61e+09$	$5,94e+09$	$5,28e+09$	$5,61e+09$
B: Air-Sea Exchange (glob)	g/a	$(-3,79e+09)$	$2,66e+10$	$(-2,53e+09)$	$1,26e+11$	$1,96e+10$
C: Lebenszeit	Tage	(540↓)	77	(857↓)	152	104
Dibromchlormethan (82)						
Konzentration	ng/m ³	1,9	2,9	2,1	1,8	2,2
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	–2,4	127	13,8	40	44,6
A: Gehalt (Trop)	g	$6,27e+09$	$9,57e+09$	$6,93e+09$	$5,94e+09$	$7,18e+09$
B: Air-Sea Exchange (glob)	g/a	$(-7,59e+09)$	$4,02e+11$	$4,36e+10$	$1,26e+11$	$2,32e+11$
C: Lebenszeit	Tage	(-302↓)	9	58	17	14
Tribrommethan (73)						
Konzentration	ng/m ³	22,9	18,9	23,6	22,4	22,0
Air-Sea Exchange	ng/m ² ·h	203	1788	918	1012	980,3
A: Gehalt (Trop)	g	$7,56e+10$	$6,24e+10$	$7,79e+10$	$7,39e+10$	$7,24e+10$
B: Air-Sea Exchange (glob)	g/a	$6,42e+11$	$5,65e+12$	$2,90e+12$	$3,20e+12$	$3,10e+12$
C: Lebenszeit	Tage	43	4	10	8	9

Die jahreszeitlichen Unterschiede für die Lebenszeiten von Dibrommethan (38) und Tribrommethan (73) sind dadurch zu erklären, daß im Frühjahr höhere atmosphärische Konzentrationen der Verbindungen gemessen wurden und daß der Gasaustausch geringer war. In der rechten Spalte sind die Daten zu mittleren Lebenszeiten der Verbindungen über Nord- und Ostsee zusammengefaßt. Der berechnete globale Gesamtfluß für Tribrommethan übersteigt mit $3,1 \cdot 10^{12}$ den in der Literatur maximal dokumentierten Wert von $2 \cdot 10^{12}$ g/a (Liss, 1986), da in den Meeresgebieten von Nord- und Ostsee hohe Wasserkonzentrationen, niedrige Luftkonzentrationen und hohe Windgeschwindigkeiten zu einem starken Fluß der Verbindungen aus dem Meerwasser führen. Die hier berechnete mittlere Lebenszeit von 9 Tagen liegt aus diesem Grund ebenfalls etwas unter den in der Literatur angegebenen Werten, die im allgemeinen bei der Größenordnung von zwei Wochen (Penkett, 1985; Fogelqvist, 1984; Liss, 1986) liegen.

Die Lebenszeiten der anderen bromierten Verbindungen sind in der Literatur bisher nicht dokumentiert. Es finden sich erste Flußrechnungen für die gemischtbromierten Trihalomethane. Oertel (1992) berechnete aus Luft- und Wasserdaten des Atlantiks die Quellstärke des Weltozeans für Bromdichlormethan mit $3,8 \cdot 10^{10}$ g/a und für Dibromchlormethan mit $7,9 \cdot 10^{10}$ g/a. Der Wert der vorliegenden Arbeit $2 \cdot 10^{10}$ g/a für Bromdichlormethan ist um den Faktor 2 geringer und der Wert für Dibromchlormethan von $2,3 \cdot 10^{11}$ g/a um den Faktor 3 größer.

Die mittleren atmosphärischen Aufenthaltszeiten der bromierten Verbindungen betragen 30 Tage für Dibrommethan, 104 Tage für Bromdichlormethan, 14 Tage für Dibromchlormethan und 9 Tage für Tribrommethan.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine leistungsfähige gaschromatographische Analytik entwickelt, die es ermöglichte, die komplexen Gemische der in der Atmosphäre vorhandenen leichtflüchtigen organischen Verbindungen zu trennen und mittels ECD und FID zu detektieren. So konnten zum erstenmal mehr als 100 halogenierte sowie andere organische Verbindungen in der Luft über Nord- und Ostsee nachgewiesen und zum größten Teil identifiziert werden. Es wurde in den Luftproben eine Reihe von bisher in Außenluft nicht nachgewiesenen fluorierten, chlorierten, bromierten und jodierten Verbindungen gefunden. Während zweier Jahre wurden Feldexperimente unter variablen meteorologischen Bedingungen und zu verschiedenen Jahreszeiten in unterschiedlichen Gebieten des Nord- und Ostseeraumes und in der Arktis durchgeführt. Dabei wurden ca. 400 Luftproben analysiert, und die Verbindungen konnten anthropogenen, biogenen und atmosphärenchemischen Quellen zugeordnet werden.

Während der Untersuchungen zeigte sich, daß Luftproben aus sauberen Luftmassen über Nord- und Ostsee ein kleines Spektrum von anthropogenen und biogenen leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen enthalten und städtisch und/oder industriell frischkontaminierte Luftmassen im Gegensatz dazu reich an Kohlenwasserstoffen und anthropogenen sowie atmosphärenchemisch erzeugten ECD-aktiven Verbindungen sind. Die Atmosphäre über Nord- und Ostsee ist im allgemeinen im Frühjahr stärker und reichhaltiger kontaminiert als im Sommer und Herbst. Durch lokal wirksame Quellen ist das Spektrum biogener bromierter und jodierter Verbindungen in der Atmosphäre der Nord- und Ostsee besonders in Küstennähe und im Sommer erhöht.

Es wurden die Konzentrationen von 18 chlorierten und bromierten Verbindungen in der Atmosphäre bestimmt. Besondere Beachtung fanden dabei die Verbindungen 1,2-Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen als anthropogene Tracer sowie die bromierten Verbindungen Dibrommethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, 1,2-Dibromethan und Tribrommethan, die über natürliche und anthropogene Quellen in die Atmosphäre von Nord- und Ostsee gelangen können.

Es zeigte sich, daß die atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe durch viele Faktoren wie Windrichtung, Regenfronten, Mischungshöhe, lokale und regionale Einflüsse am Probenahmeort, dem Antransport unterschiedlicher Luftmassen und der Jahreszeit beeinflusst werden. Die Konzentrationen der anthropogenen chlorierten Verbindungen über Nord- und Ostsee werden im wesentlichen von der Herkunft der beprobten Luftmasse bestimmt. So besitzen nordatlantische subpolare und polare Luftmassen naturgemäß geringe Konzentrationen der Verbindungen und kontinentale Luftmassen erhöhte Konzentrationen, besonders bei stabiler atmosphärischer Schichtung. Die Windrichtung beeinflusst die Konzentrationen ebenfalls, indem die Luftmassen regional und lokal wirksame Quellen überstreifen, was besonders in Küstennähe der stark industrialisierten Anrainerstaaten deutlich wurde, jedoch auch in 400 km Entfernung über der Nordsee noch zu erkennen war. Luftmassen, die in Großbritannien und dem europäischen Kontinent mit organischen Spurenstoffen kontaminiert wurden, werden beim Gang über die Nordsee häufig durch nordatlantische Reinluftmassen und/oder durch Luft der freien Troposphäre verdünnt. Die Atmosphärengehalte einer Reihe der leichtflüchtigen Verbindungen nehmen daher von West nach Ost über der Nordsee ab. Dies ist vermutlich auch die Ursache für die im Jahresmittel geringen Luftkonzentrationen der anthropogenen chlorierten Verbindungen an der Küste der nordfriesischen Insel Sylt.

Die Konzentrationen der bromierten Verbindungen sind in den verschiedenen Luftmassen nicht so variabel wie die der anthropogenen chlorierten Verbindungen, und ihre Konzentrationsänderungen werden im wesentlichen durch lokal wirksame Quellen verursacht. An den Küsten fanden sich stets

unspezifisch erhöhte Konzentrationen aller bromierten Verbindungen in der Atmosphäre, es konnten jedoch auch anthropogene Punktquellen identifiziert werden. Sehr niedrige Konzentrationen der bromierten Verbindungen fanden sich in kontinentalen arktischen Luftmassen. Regenfälle besaßen einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Konzentrationen. Die meßbare Abnahme der atmosphärischen Gehalte der leichtflüchtigen Verbindungen nach dem Durchzug von Regenfronten wurde im wesentlichen durch das Heranführen sauberer Luftmassen und durch die starke vertikale Durchmischung der Luft in der Front verursacht.

Die Konzentrationen der Verbindungen unterliegen jahreszeitlichen Schwankungen, die im wesentlichen durch Unterschiede der atmosphärischen Zirkulation verursacht werden. Eine stärkere vertikale Durchmischung der Atmosphäre in den Sommer- und Herbstmonaten führt zu einer verstärkten Verdünnung der in die atmosphärischen Grenzschicht emittierten chlorierten und bromierten Verbindungen. Zusätzlich führen stärkere photochemische und photolytische Prozesse zu ihrem verstärkten Abbau. Dadurch sind die Konzentrationen der Verbindungen in der Atmosphäre der nordeuropäischen Randmeere im Sommer und Herbst im allgemeinen niedriger, und die Konzentrationsschwankungen zwischen den Luftproben sind größer als im Frühjahr.

Die anthropogenen chlorierten Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen können als Luftmassentracer im Nord- und Ostseeraum eingesetzt werden. In anthropogen kontaminierten Luftmassen lag das Konzentrationsverhältnis der beiden Verbindungen meist zwischen 1 bis 2. Eine photochemisch gealterte Luftmasse war daran zu erkennen, daß die Gesamtkonzentration der anthropogenen Kontaminanten Tetrachlorethen und Trichlorethen im Frühjahr kleiner als 350 ng/m^3 und im Sommer und Herbst kleiner als 150 ng/m^3 war und daß das Konzentrationsverhältnis zwischen den Verbindungen auf Werte über 3 stieg. Diese Luft gelangt aus nordatlantischen und arktischen Gebieten meist aus nördlichen und westlichen Richtungen über die Seegebiete und repräsentiert Hintergrundkonzentrationen der Verbindungen. Generell konnte festgestellt werden, daß die Hintergrundkonzentrationen der chlorierten Verbindungen 1,2-Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen zu allen Jahreszeiten gegenüber denen der 80er Jahre abgenommen haben, was auf einen Rückgang der anthropogenen Emissionen deutet.

Für verschiedene Jahreszeiten und Meeresgebiete der Nord- und Ostsee wurde der Gasaustausch der Verbindungen zwischen Atmosphäre und Meerwasser berechnet. Dabei zeigte sich, daß das Meerwasser der nordeuropäischen Randmeere für die eingehender betrachteten Verbindungen meist eine Quelle für die Atmosphäre darstellt. Zum Beispiel tragen die Emissionen der anthropogenen chlorierten Verbindungen im Mittel ca. 10 % zum Gesamttransport des Trichlorethen und ca. 1 % zum Gesamttransport des Tetrachlorethen über die Meere bei. Die Luftkonzentrationsabnahmen der im Meerwasser gesättigten Verbindungen, die beim Gang einer Luftmasse über die Nordsee beobachtet wurden, konnten als Interpretationshilfe für Depositionsstudien von Aerosolen und Schwermetallen verwendet werden. Sie zeigten die Verdünnung durch Reinluftmassen als wesentlichsten Prozeß für die Konzentrationsabnahmen der atmosphärischen Spurenstoffe an. Weiterhin konnten aufgrund der Berechnungen des Air-Sea Exchange Einsichten in die Kreisläufe der Verbindungen zwischen Meerwasser und Atmosphäre erhalten werden. Demnach gelangen die anthropogenen chlorierten Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen im wesentlichen in den Wintermonaten über die Atmosphäre und über Flüsse in Nord- und Ostsee.

Anhand der anthropogenen Tracer war es möglich, die Quellen für einige bromierte Kohlenwassertoffe, die sowohl anthropogene als auch biogene Quellen besitzen und die einen Großteil der organischen Bromfracht der Atmosphäre ausmachen, aufzudecken. 1,2-Dibromethan gelangt demnach im wesentlichen luftgetragen durch anthropogene Aktivitäten in die Atmosphäre von Nord- und Ostsee, und das Meerwasser stellt eine Senke für diese Verbindung dar. Für die bromierten Verbindungen

dungen Dibrommethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Tribrommethan stellt das Meerwasser die stärkste Quelle dar. Beobachtete zusätzliche anthropogene Emissionen und Emissionen an den Küsten sind aufgrund der kleinen räumlichen Ausdehnung für eine Bilanzierung zu vernachlässigen. Die atmosphärischen Aufenthaltszeiten der Verbindungen wurden für das Gebiet der nordeuropäischen Randmeere aufgrund der berechneten Meerwasseremissionen ermittelt. Sie betrugen 30 Tage für Dibrommethan, 104 Tage für Bromdichlormethan, 14 Tage für Dibromchlormethan und 9 Tage für Tribrommethan (mittlere Werte).

Die Erkenntnisse dieser Arbeit tragen zum Verständnis der Faktoren bei, die im Nord- und Ostseeraum eine Bedeutung für die Konzentrationen der organischen leichtflüchtigen Verbindungen in der Atmosphäre besitzen. Die Ergebnisse der Messungen bilden eine gute Datengrundlage, die unter Berücksichtigung der zahlreichen dokumentierten Einflußfaktoren auf die Luftkonzentrationen der Verbindungen dazu genutzt werden kann, die Entwicklungen der organischen Spurenstoffe im Bereich von Nord- und Ostsee zu verfolgen.

Literaturverzeichnis

- Abrahamson, K., Klick, S., **1990**. Determination of biogenic and anthropogenic volatile halocarbons in sea water by liquid-liquid extraction and capillary gas chromatography. *J. Chromat.* **513**, 39-45.
- Aron, R., **1983**. Mixing height - an inconsistent indicator of potential air pollution concentrations. *Atm. Env.* **17**, 2193-2197.
- Atherton, C.S., **1989**. Organic nitrates in remote marine environments: evidence for long range transport. *Geophys. Res. Lett.* **16**, 1289-1292.
- Atkinson, R., Carter, W.P.L., **1984**. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **84**, 437-470.
- Atkinson, R., **1985**. Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **86**, 69-201.
- Atkinson, R., **1987**. A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH-radicals with organic compounds. *Int. J. of Chem. Kin.* **19**, 799-828.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Troe, J., **1989**. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III-IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Rev. Data* **18**, 881-1097.
- Atlas, E., Giam, C.S., **1986**. Sea-air exchange of high-molecular weight synthetic organic compounds. In "The role of air-sea exchange in geochemical cycling", Buat-Menard, P. (ed.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 295-321.
- Atlas, E., **1988**. Evidence for > C3-alkylnitrates in rural and remote atmospheres. *Nature* **331**, 426-428.
- Atlas, E., Schauffler, S., **1988**. Analysis of alkyl nitrates and selected halocarbons in the ambient atmosphere using a charcoal preconcentration technique. *Env. Sci. Tech.* **25**, 61-67.
- Atlas, E., **1990**. The long-range transport of organic compounds. In "The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances", Knap, A.H. (ed.). NATO ASI Series C (297), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 105-135.
- Atlas E., Schauffler, S.M., Merrill, J.T., Hahn, C.J., Ridley, B., Walega, J., Greenberg, J., Heidt, L., Zimmermann, P., **1992**. Alkyl nitrate and selected halocarbon measurements at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *J. Geophys. Res.* **97**, 10331-10348.
- Atlas, E., Pollock, W., Greenberg, J., Heidt, L., Thompson, A.M., **1993**. Alkyl nitrates, nonmethane hydrocarbons and halocarbon gases over the equatorial pacific ocean during Saga-3. *J. Geophys. Res.* **98**, 6933-6947.
- Aue, W.A., Siu, K.W.M., **1982**. Evidence for more than one response mechanism in pulsed electron-capture detectors. *J. Chromat.* **239**, 127-144.

Bächmann, K., Polzer, J., **1989**. Determination of tropospheric phosgene and other halocarbons by capillary gas chromatography. *J. Chromat.* **481**, 373-379.

Ballschmiter, K., **1983**. Sample treatment techniques for organic trace analysis. *Pure & Appl. Chem.* **55**, 1943-1956.

Ballschmiter, K., Mayer, P., Class, Th., **1986**. Chemistry of organic traces in air: IV. Analysis of C₁- and C₂-halocarbons in ambient air by cold trap injection and wide bore glass capillary gas chromatography. *Fres. Z. Anal. Chem.* **323**, 334-339.

Barnes, R.A., Eggleton, A.E.J., **1977**. The transport of atmospheric pollutants across the North sea and English channel. *Atm. Env.* **11**, 879-892.

Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., Rasmussen, R.A., **1988**. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower arctic atmosphere. *Nature*, **334**, 138-141.

Barrie, L.A., **1990**. Arctic Air Pollution: A case studie of continent-to-ocean-to-continent transport. In "The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances", Knap, A. (ed.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 137-148.

Bauer, U., **1981**. Human exposure to environmental chemicals - Investigations on volatile organic halogenated compounds in water, air, food and human tissues, IV. Communication: Calculation of human exposure to organic halogenated compounds from the environment. *Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B* **174**, 556-583.

Baumann, H., Heumann, K.G., **1987**. Analysis of organobromine compounds and HBr in motor exhaust gases with a GC/microwave plasma system. *Fres. Z. Anal. Chem.* **1987**, 186-192.

Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., **1974**. The determination of volatile organic compounds at the µg/l level in water by gas chromatography. *Env. Monit. Ser. US/EPA-67014-74-009*.

Berg, W.W., Sperry, P.D., Rahn, K.A., Gladney, E.S., **1983**. Atmospheric bromine in the Arctic. *J. Geophys. Res.* **88**, 6719-6736.

Berg, W.W., Heidt, L.E., Pollock, W., Sperry, P.D., Cicerone, R.J., **1984**. Brominated organic species in the arctic atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* **11**, 429-432.

Bertoni, G., Bruner, F., Liberti, A., Perrino, C., **1981**. Some critical parameters in collection, recovery and gaschromatographic analysis of organic pollutants in air using light adsorbents. *J. Chromat.* **203**, 263-270.

Bianchi, A., Varney, M.S., Phillips, J., **1989**. Modified analytical technique for the determination of trace organics in water using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat.* **467**, 111-128.

Bianchi, A., Varney, M.S., Phillips, J., **1991**. Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat.* **542**, 413-450.

Bonsang, B., Lambert, G., 1985. Nonmethane hydrocarbons in an oceanic atmosphere. *J. Atmos. Chem.* **2**, 257-271.

Bouchertall, F., 1986. Volatile hydrocarbons in the atmosphere of the Kiel Bight (Western Baltic). *Mar. Chem.* **19**, 153-160.

Brimblecombe, P., 1986. Air composition and chemistry. Cambridge Environmental Chemistry Series, Cambridge University Press.

Broecker, W.S., Peng, T.H., 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus* **26**, 21-35.

Broecker, W.S., Peng, T.H., 1984. Gas exchange measurements in natural systems. In "Gas transfer at water surfaces", Brutsaert, W., Jirka, G.H. (eds.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 229-236.

Brown, R.H., Purnell, C.J., 1979. Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres - The performance of a Tenax-GC adsorbent tube. *J. Chromat.* **178**, 79-90.

Bruckmann, P., Kersten, W., Funcke, W., Balfanz, E., König, J., Theisen, J., Ball, M., Pöpke, O., 1988. The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air. *Chemosphere* **17**, 2363-2380.

Bruner, F., Bertoni, G., Crescentini, G., 1978. Critical evaluation of sampling and gas chromatographic analysis of halocarbons and other organic air pollutants. *J. Chromat.* **167**, 399-407.

Bullister, J.L., Weiss, R.F., 1988. Determination of CCl_3F and CCl_2F_2 in seawater and air. *Deep-Sea Res.* **35**, 839-853.

Burreson, B.J., Moore, R.E., 1975. Haloforms in the essential oil of the alga *Asparagopsis taxiformis* (Rhodophyta). *Tetrahedron Letters* **7**, 473-476.

Butler, D., Burke, M.F., 1976. Chromatographic characterization of porous polymers for use as adsorbents in sampling columns. *J. Chromat. Sci.* **14**, 117-122.

Cailleux, A., Turcant, A., Allain, P., Toussaint, D., Gaste, J., Roux, A., 1987. Gas-chromatographic analysis of volatile compounds in water and biological samples with an automatic injector. *J. Chromat.* **391**, 280-289.

Carlo Erba Strumentazione, 1989. EC Detector Mod. 40, Instruction manual.

Carmichael, D., Holmes, W., 1990. Screening of trihalomethanes by direct aqueous injection using electron capture detection. *J. HRC. & CC.* **13**, 267-269.

Castello, G., Gerbino, T.C., 1982. Gas chromatographic analysis of halocarbons in drinking water by headspace extraction and mixed column separation. *J. Chromat.* **247**, 263-272.

Castello, G., Gerbino, T.C., 1986. Optimization of the composition of mixed-phase columns for gaschromatographic separation of C_1 - C_2 halocarbons. *J. Chromat.* **366**, 59-68.

- Castello, G., Gerbino, T.C., **1988**. Effect of temperature on the gas chromatographic separation of halogenated compounds on polar and non-polar stationary phases. *J. Chromat.* **437**, 33-45.
- Castello, G., Timossi, A., Gerbino, T.C., **1988**. Gas chromatographic separation of halogenated compounds on non-polar and polar wide bore capillary columns. *J. Chromat.* **454**, 129-143.
- Chameides, W.L., Davis, D.D., **1980**. Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry. *J. Geophys. Res.* **85**, 7383-7389.
- Chan, C.C, Vainer, L., Martin, J.W., Williams, D.T., **1990**. Determination of organic contaminants in residential indoor air using an adsorption-thermal desorption technique. *J. Air Waste Man. Assoc.* **40**, 62-67.
- Chaumerliac, N., Rosset, R., Renard, M., Nickerson, E.C., **1992**. The transport and redistribution of atmospheric gases in regions of frontal rain. *J. Atmos. Chem.* **14**, 43-51.
- Cicerone, R. J., **1981**. Halogens in the atmosphere. *Rev. Geophys. Space Phys.* **19**, 123-139.
- Cicerone, R.J., Heidt, L.E., Pollock, W.H., **1988**. Measurements of atmospheric methyl bromide and bromoform. *J. Geophys. Res.* **93**, 3745-3749.
- Class, T., Ballschmiter, K., **1986a**. Chemistry of organic traces in air, V. Determination of halogenated C1-C2 hydrocarbons in clean marine air and ambient continental air and rain by high resolution gas chromatography using different stationary phases. *Fres. Z. Anal. Chem.* **325**, 1-7.
- Class, Th., Ballschmiter, K., **1986b**. Chemistry of organic traces in air VI: Distribution of chlorinated C₁-C₄ Hydrocarbons in air over the northern and southern atlantic ocean. *Chemosphere* **15**, 413-427.
- Class, Th., Kohnle, R., Ballschmiter, K., **1986**. Chemistry of organic traces in air VII: Bromo- and Bromochloromethanes in air over the atlantic ocean. *Chemosphere* **15**, 429-436.
- Class, Th., Ballschmiter, K., **1987**. Global baseline pollution studies: X. Atmospheric halocarbons: global budget estimations of tetrachlorethen, 1,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrachlorethan, hexachlorethan, hexachlorbutadiene. Estimation of the hydroxyl radical concentrations in the troposphere of the northern and southern hemisphere. *Fres. Z. Anal. Chem.* **327**, 198-204.
- Class, Th., Ballschmiter, K., **1988**. Chemistry of organic traces in air VIII: sources and distribution of bromo- and bromochloromethanes in marine air and surfacewater of the atlantic ocean. *J. Atmos. Chem.* **6**, 35-46.
- Cocheo, V., Bombi, G.G., Silvestri, R., **1987**. An apparatus for the thermal desorption of solvents sampled by activated charcoal. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **48**, 189-197.
- Cochran, J.W., **1988**. A rapid, sensitive method for the analysis of halogenated gases in water. *J. HRC. & CC.* **11**, 663-665.
- Cochran, J.W., Henson, J.M., **1988**. Analysis of volatile organic chemicals in aqueous samples by purge/gc with selective water removal. *J. HRC & CC* **11**, 869-873.

- Crescentini, G., Mangani, F., Mastrogiacomo, A.R., Cappiello, A., Bruner, F., 1983. Fast determination of some halocarbons in the atmosphere by gas chromatography-high-resolution mass spectrometry. *J. Chromat.* **260**, 146-151.
- Csanady, G.T., 1990. The role of breaking wavelets in air-sea gas transfer. *J. Geophys. Res.* **95**, 749-759.
- Danckwerts, P.V., 1951. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Engng. Chem.* **43**, 1460-1467.
- Darnerud, P.O., Lund, B.-E., Brittebo, E.B., Brandt, I., 1989. 1,2-Dibromoethane and Chloroform in the Rainbow Trout (*Salmo Gairdneri*): Studies on the distribution of nonvolatile and irreversibly bound metabolites. *J. of Tox. and Env. Health* **26**: 209-221.
- de Zeeuw, J., de Nijs, R.C.M., 1987. Adsorption chromatography on PLOT (Porous-Layer Open-Tubular) columns: A new look at the future of capillary GC. *J. Chromat. Sci.* **25**, 71-83.
- Deacon, E.L., 1977. Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus* **29**, 363-374.
- Deardorf, J.W., 1976. On the entrainment rate of a stratocumulus-topped mixed layer. *Quart. J. R. Soc.* **102**, 563-582.
- DHI (Deutsches Hydrographisches Institut), 1993. Ostsee-Handbuch, III. Teil. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr. 2003.
- DHI (Deutsches Hydrographisches Institut), 1991. Nordsee-Handbuch, östlicher Teil. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr. 2006.
- Doerffel, K., 1990. Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoff Industrie GmbH, Leipzig.
- Düblin, T., Thöne, H.J., 1988. Thermal desorption capillary gas chromatography for the quantitative analysis of dimethyl sulphate, diethyl sulphate and ethylene oxide in the workplace. *J. Chromat.* **456**, 233-239.
- Duce, R.A., Mohnen, V.A., Zimmermann, P.R., Grosjean, D., Cautreels, W., Chatfield, R., Jaenicke, R., Ogren, J.A., Pellizzari, E.D., Wallace, G.T., 1983. Organic material in the global atmosphere. *Rev. Geophys. Space Phys.* **21**, 921-952.
- Duffy, M., Driscoll, J.N., Pappas, S., 1988. Analysis of ppb levels of organics in water by means of purge- and trap, capillary gas chromatography and selective detectors. *J. Chromat.* **441**, 73-80.
- Duinker, J.C., Schulz, D.E., Petrick, G., 1988. Multidimensional gas chromatography with electron capture detection for the determination of toxic congeners in polychlorinated biphenyl mixtures. *Anal. Chem.* **60**, 478-482.
- Duinker, J.C., Bouchertall, F., 1989. On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols and rain. *Env. Sci. Tech.* **23**, 57-62.

Dyrssen, D., Fogelqvist, E., **1981**. Bromoform concentrations of the Arctic Ocean in the Svalbard area. *Oceanologica Acta* **4**, 313-317.

Dyrssen, D., Fogelqvist, E., Krysell, M., Sturm, R., **1990**. Release of halocarbons from an industrial estuary. *Tellus*, **42**, 162-169.

Eichmann, R., Neuling, P., Ketseridis, G., Hahn, J., Jaenicke, R., Junge, C., **1978**. n-Alkane studies in the troposphere: I. Gas and particulate concentrations in North Atlantic air. *Atm. Env.* **13**, 587-599.

EPA (Environmental Protection Agency), **1984**. Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants under the clean water act. US Federal Register **49** (209).

Fabian, P., Borchers, R., **1981**. Halocarbons in the stratosphere. *Nature* **294**, 733-735.

Farmer, D.M., McNeil, C.L., Johnson, B.D., **1993**. Evidence for the importance of bubbles in increasing air-sea gas flux. *Nature* **361**, 620-623.

Faulkner, D.J., **1980**. Natural organohalogen compounds. In "The Handbook of Environmental Chemistry", Hutzinger, O. (ed.), Vol.1, Part A, Springer Verlag.

Fenical, W., **1982**. Natural products chemistry in the marine environment. *Science* **215**, 923-929.

Field, R.A., Goldstone, M.E., Lester, J.N., Perry, R., **1992**. The sources and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons. *Atm. Env.* **26**, 2983-2996.

Filatova, G.N., Koropalov, V.M., Kovaleva, N.V., **1983**. Gas chromatographic determination of ultra-trace amounts of halogen-containing hydrocarbons in the atmosphere. *J. Chromat.* **264**, 129-136.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., **1986**. Atmospheric chemistry. Verlag Wiley, Toronto.

Flocke, F., Volz-Thomas, A., Kley, D., **1991**. Measurements of alkyl nitrates in rural and polluted air masses. *Atmos. Env.* **25**, 1951-1960.

Fogelqvist, E., Josefsson, B., Roos, C., **1982**. Halocarbons as tracer substances in studies of the distribution patterns of chlorinated waters in coastal areas. *Env. Sci. Tech.* **16**, 479-482.

Fogelqvist, E., **1984**. Low molecular weight chlorinated and brominated hydrocarbons in Seawater. Dissertation Universität Göteborg.

Fogelqvist, E., Krysell, M., **1986**. The anthropogenic and biogenic origin of low molecular weight halocarbons in a polluted Fjord, the Idefjorden. *Mar. Poll. Bull.* **17**, 378-382.

Fogelqvist, E., Krysell, M., **1991**. Naturally and anthropogenically produced bromoform in the Kattegatt, a semi-enclosed oceanic basin. *J. Atmos. Chem.* **13**, 315-324.

Foulger, B.E., Simmonds, P.G., **1979**. Drier for field use in the determination of trace atmospheric gases. *Anal. Chem.* **51**, 1089-1090.

Frank, H., Frank, W., 1988. Quantitative determination of airborne C₁-C₂-halocarbons by GC/ECD. J. HRC. & CC. 11, 51-56.

Frank, H., 1991. Airborne chlorocarbons, photooxidants and forest decline. Ambio 20, 13-18.

Frank, W., Neves, H.J.C., Frank, H., 1991. Airborne C₁- and C₂-Halocarbons at four representative sites in Europe. Atm. Env. 25A, 257-261.

Frank, W., Neves, H.J.C., Frank, H., 1991. Levels of airborne halocarbons at urban and mountain forests sites in Germany and at the Atlantic coast. Chemosphere 23, 609-626.

Freemann, R.R., 1981. High resolution gas chromatography (2nd ed.). Hewlett-Packard Company.

Garcia, J.P., Beyne-Mascelet, S., Mouvier, G., Masclet, P., 1992. Emissions of volatile organic compounds by coal-fired power stations. Atm. Env. 26A, 1589-1597.

Geb, M., 1971. Neue Aspekte und Interpretationen zum Luftmassen- und Frontenkonzept. Meteorologische Abhandlungen Band 109/ Heft 2. Verlag Dietrich Reimer, Berlin.

Gerbino, T.C., Castello, G., 1991. Gas chromatographic identification of complex mixtures of halomethanes and haloethanes by using the correlation between their retention and vapor pressure. J. Chromat. 537, 305-319.

Gilli, G., Scursatone, E., Bono, R., Palin, L., 1989. Use of leaded gasoline and volatile halogenated hydrocarbon emissions from automotive exhaust. The Sci. of the Tot. Env. 79, 281-286.

Gossett, J.M., 1987. Measurement of Henry's law constants for C₁- and C₂ chlorinated hydrocarbons. Env. Sci. Tech. 21, 202-208.

Grimsrud, E.P., Knighton, W.B., 1982. Response of an electron capture detector to methyl iodide. Anal. Chem. 54, 565-570.

Grob, K., Habich, A., 1983. Trace analysis of halocarbons in water; direct aqueous injection with electron capture detection. J. HRC. & CC. 6, 11-15.

Grob, K., 1984. Further development of direct aqueous injection with electron-capture detection in gas chromatography. J. Chromat. 299, 1-11.

Grob, K., Zhangwan, L., 1989. Introduction of water and water-containing solvent mixtures in capillary gas chromatography; I. Failure to produce water-wetable precolumns (retention gaps). J. Chromat. 473, 381-390.

Grob, K., Tschuor, R., 1990. Optimal carrier gas velocities at high temperatures in capillary GC. J. HRC. & CC. 13, 193-194.

Grob, K., Artho, A., Frauenfelder, C., Roth, Y., 1990. Charcoal open tubular traps for the analysis of air and headspace samples. J. HRC. & CC. 13, 257-260.

Gschwend, P.M., Zafiriou, O.C., Mantoura, R.F.C., Schwarzenbach, R., 1982. Volatile organic compounds at a coastal site. 1. Seasonal Variations. Env. Sci. Tech. 16, 31-38.

- Gschwend, P.M., **1985**. Volatile halogenated organic compounds released to seawater from temperate marine macroalgae. *Science* **227**, 1033-1035.
- Gschwend, P.M., MacFarlane, J.K., **1986**. Polybromomethanes - a year round study of their release to seawater from *Ascophyllum nodosum* and *Fucus vesiculosus*. *ACS Symp. Ser.* **305**, 314-322.
- Hagmann, A., Jacobsson, S., **1988**. Trapping efficiency of capillary cold traps. *J. Chromat.* **448**, 117-126.
- Harper, D.B., **1985**. Halomethane from halide ion - a highly efficient fungal conversion of environmental significance. *Nature* **315**, 55-57.
- Harper, M., Purnell, C.J., **1990**. Alkylammonium montmorillonites as adsorbents for organic vapors from air. *Env. Sci. Tech.* **24**, 55-62.
- Hasse, L., Liss, P.S., **1980**. Gas exchange across the air-sea interface. *Tellus* **32**, 470-481.
- Hasse, L., **1984**. Introductory meteorology and fluid dynamics. In "Air-sea exchange of gases and particles", Liss, P.S., Slinn, W.G.N. (eds.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1-46.
- Hasse, L., **1990**. On the mechanism of gas exchange at the air-sea interface. *Tellus* **42**, 250-253.
- Heavner, D.L., Ogden, M.W., Nelson, P.R., **1992**. Multisorbent thermal desorption/gas chromatography/mass selective detection method for the determination of target volatile organic compounds in indoor air. *Env. Sci. Tech.* **26**, 1737-1746.
- Helz, G.R., Hsu, R.Y., **1978**. Volatile chloro- and bromocarbons in coastal waters. *Limnol. Oceanogr.* **23**, 858-869.
- Helmig, D., Müller, J., Klein, W., **1989**. Volatile organic-substance in a forest atmosphere. *Chemosphere* **19**, 1399-1412.
- Henricks-Eckermann, M.-L., **1990**. Sampling efficiency of Amberlite XAD-2 with glassfiber prefilter and activated charcoal as back-up section for collection of mixtures of organic air pollutants at the $\mu\text{g}/\text{m}^3$ level. *Chemosphere* **21**, 889-904.
- Hodgson, A.T., Girman, J.R., Binenboym, J., **1986**. A multisorbent sampler for volatile organic compounds in indoor air. *Air Poll. Cont. Assoc.* **79th** meeting, 86-37.1.
- Horacek, H., **1979**. Diffusion, Löslichkeit und Permeation niedrigmolekularer Verbindungen in Polymeren. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 352-360.
- Hov, Ø., Penkett, S.A., Isaksen, I.S.A., Semb, A., **1984**. Organic gases in the Norwegian Arctic. *Geophys. Res. Lett.* **11**, 425-428.
- Hov, Ø., **1992**. Atmospheric concentrations of nonmethane hydrocarbons at a north european coastal site. *J. Atm. Chem.* **14**, 515-526.

Hunter-Smith, R.J., Balls, P.W., Liss, P.S., 1983. Henry's law constants and the air-sea exchange of various low molecular weight halocarbon gases. *Tellus* **35**, 170-176.

Isaksen et al., 1985. Model analysis of the measured concentrations of organic gases in the Norwegian Arctic. *J. Atm. Chem.* **3**, 3-27.

Itoh, N., Shinya, M., 1994. Seasonal evolution of bromomethanes from coralline algae (*Corallinaceae*) and its effect on atmospheric ozone. *Mar. Chem.* **45**, 95-103.

Jähne, B., Münnich, K.O., Bössinger, R., Dutzi, A., Huber, W., Libner, P., 1987. On the parameters influencing air-water gas exchange. *J. Geophys. Res.* **92**, 1937-1949.

Javanty, R.K.M., 1989. Evaluation of sampling and analytical methods for monitoring toxic organics in air. *Atm. Env.* **23**, 777-782.

Jickells, T.D., Spokes, L.C. (eds.), 1992. Eurotrac air-sea exchange experiment, North Sea 14-27 September 1991. Final report to the Department of the Environment Project PECD 7/7/376, UK, Atmospheric Deposititon to the North Sea April 1991-July 1992.

Jonsson, A., Berg., S., 1980. Determination of 1,2-dibromoethane, 1,2-dichloroethane and benzene in ambient air using porous polymer traps and gas chromatographic-mass spectrometric anlysis with selected ion monitoring. *J. Chromat.* **190**, 97-106.

Junge C., 1978. Der natürliche Kreislauf der Gase. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82**, 1128-1132.

Jüttner, F., 1988. Quantitative analysis of monoterpenes and volatile organic pollution products (VOC) in forest air of the Black Forest. *Chemosphere* **17**, 309-317.

Kaiser, B., 1988. Nachweis leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Luft- und Blut - eine toxikologische Bewertung für Anwohner von Chemisch-Reinigungen und Personal aus Meerwasserhallenschwimmbädern. Dissertation Universität Kiel.

Kaiser, R., 1973. Chromatographie in der Gasphase. Bilbiographisches Institut, Mannheim.

Karnes, J., Schurath, U., 1992. Alkyl nitrates and bifunctional nitrates of atmospheric interest: Henry's law constants and their temperature dependencies. *J. Atm. Chem.* **15**, 79-95.

Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 1983. Atmospheric chloroform (CHCl_3): ocean-air exchange and global mass balance. *Tellus* **35**, 266-274.

Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 1984. Methylchlororform: Global distribution, seasonal cycles and anthropogenic chlorine. *Chemosphere* **13**, 789-800.

Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., French, J.R.J., Holt, J.A., 1990. The influence of termites on atmospheric trace gases: CH_4 , CO_2 , CHCl_3 , N_2O , CO , H_2 and light hydrocarbons. *J. Geophys. Res.* **95**, 3619-3634.

Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 1993. Arctic Haze: Patterns and relationships to regional signatures of trace gases. *Glob. Bio. Cyc.* **7**, 27-36.

- Kirschmer, P., **1983**. Bestimmung der Halogenkohlenwasserstoffe C₁-C₆ in unbelasteter Troposphäre mittels adsorptiver Anreicherung und thermischer Desorption. Dissertation, Universität Ulm.
- Kirschmer, P., Ballschmiter, K., **1983**. Baseline Studies of the global pollution VIII: The complex pattern of C₁-C₂ Organohalogenes in continental and marine background air. *Int. J. Env. Anal. Chem.* **14**, 275-284.
- Klick, S., **1992**. Seasonal variations of biogenic and anthropogenic halocarbons in seawater from a coastal site. *Limnol. Oceanogr.* **37**, 1579-1588.
- Klick, S., Abrahamson, K., **1992**. Biogenic volatile iodated hydrocarbons in the ocean. *J. Geophys. Res.* **97**, 12683-12687.
- Klick, S., **1993**. The release of volatile halocarbons to seawater by untreated and heavy metal exposed samples of the brown seaweed *Fucus vesiculosus*. *Mar. Chem.* **42**, 211-221.
- Koppmann, R., Bauer, R. Johnen, F.J., Plass, C., Rudolph, J., **1992**. Light hydrocarbons in the surface water of the Mid-Atlantic. *J. Atm. Chem.* **15**, 235-251.
- Korzh, V.D., **1984**. Ocean as a source of atmospheric iodine. *Atm. Env.* **18**, 2707-2710.
- Kowalski, J. D., Shikiya, J.M., Tsou, G., **1985**. Ambient sampling and analysis to halogenated hydrocarbons and benzene. *Air Poll. Cont. Assoc.* **78th** meeting, 85-17.1.
- Kowalski, J., Tsou, J., Daymon, D., Leh, F., **1987**. A method to prepare ambient concentrations of gas standards for halogenated hydrocarbons. *Air Poll. Cont. Assoc.* **80th** meeting, 87-62.10.
- Kringstad, K.P., Lindstrom, K., **1984**. Spent liquors from pulp bleaching. *Env. Sci. Tech.* **18**, 236-248.
- Kritz, M.A., Rancher, J., **1980**. Circulation of Na, Cl, and Br in the tropical marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* **85**, 1633-1639.
- Krost, K.J., Pellizzari, E.D., Walburn, S.G., Hubbard, S.A., **1982**. Collection and analysis of hazardous organic emissions. *Anal. Chem.* **54**, 810-817.
- Krüger, O., **1992**. In "Eurotrac Air Sea Exchange Experiment, North Sea 14-27 September 1991", Jickells, T.D., Spokes, L.J. (eds.), Final report to the Department of the Environment Project PECD 77/376, UK.
- Kuß, J., **1993**. Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe: Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Meerwasser. Dissertation Universität Kiel.
- Lahl, U., Cetinkaya, M., v. Düzeln, J., Stachel, B., Thiemann, W., Gabel, B., Kozicki, R., Podbielski, A., **1981**. Health risks from volatile halogenated hydrocarbons? *The Sci. of the Tot. Env.* **20**, 171-189.
- Laturnus, F., **1993**. Bildung und Abgabe kurzkettiger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen (Dissertation, Universität Bremen). *Berichte zur Polarforschung* Nr. **132**.

- Leuenberger, H., Baumann, R., Bugmann, S., Müller, R., 1987. Automatisierte, selektive Bestimmung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (C_2 - C_6) in der Außenluft. Staub, Reinhaltung der Luft 47, 13-15.
- Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F., 1985. Trace organic compounds in rain: II. Gas scavenging of neutral organic compounds. *Atm. Env.* 19, 1609-1617.
- Liljeqvist, G.H., 1974. Allgemeine Meteorologie. Verlag Friedr. Vieweg + Sohn.
- Lincoff, A.H., Gossett, J.M., 1984. The determination of Henry's constants for volatile organics by EPICS. In "Gas Transfer at Water Surfaces", Brutsaert, W., Jirka, G.H. (eds.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 17-25.
- Lindskog, A., Mowrer, J., Svanberg, P.-A., 1988. Development and application of a method for monitoring methylchloride in ambient air. *Int. J. Env. Anal. Chem.* 32, 1-8.
- Liss, P.S., Slater, P.G., 1974. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* 247, 181-184.
- Liss, P.S., 1984. Gas transfer: Experiments and geochemical implications. In "Air-sea exchange of gases and particles", Liss, P.S., Slinn, W.G.N. (eds.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 241-289.
- Liss, P.S., 1986. The air-sea exchange of low molecular weight halocarbon gases. In "The role of air-sea exchange in geochemical cycling", Buat-Menard, P. (ed.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 283-294.
- Liss, P.S., Merlivat, L., 1986. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. In "The role of air-sea exchange in geochemical cycling". Buat-Menard, P. (ed.). D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 113-127.
- Lodge, J.P., jr., (ed.) 1989. Methods of air sampling and analysis. Lewis Publishers, Inc..
- Little, C.D., Palumbo, A.V., Herbes, S.E., Lidstrom, M.E., Tyndall, R.L., Gilmer, P.J., 1988. Trichlorethylene biodegradation by a methane-oxidizing bacterium. *Appl. Env. Microb.* 54, 951-956.
- Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, S.C., Mc Elroy, 1981. Tropospheric chemistry, a global perspective. *J. Geophys. Res.* 86, 7210-7254.
- Lopez-Avila, V., Wood, R., Flanagan, M., Scott, R., 1987. Determination of volatile priority pollutants in water by purge and trap and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromat. Sci.* 25, 286-291.
- Lopez-Avila, V., Dodhiwala, N., Beckert, W.F., 1988. Evaluation of fused-silica capillary columns for GC/ECD analysis of chlorinated hydrocarbons listed in EPA method 8120. *J. HRC. & CC.* 11, 234-241.
- Lopez-Avila, V., Dodhiwala, N.S., Milanes, J., 1989. Evaluation of EPA method 8120 for determination of chlorinated hydrocarbons in environmental samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72, 593-603.

- Lovelock, J.E., **1961**. Ionization methods for the analysis of gases and vapors. *Anal. Chem.* **33**, 162-178.
- Lovelock, J.E., **1963**. Electron absorption detectors and technique for use in quantitative and qualitative analysis by gas chromatography. *Anal. Chem.* **35**, 474-481.
- Lovelock, J.E., Shoemaker, G.R., Zlatkis, A., **1963**. Sensitive ionization cross-section detector for gas chromatography. *Anal. Chem.* **35**, 460-465.
- Lovelock, J.E., **1971a**. Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. *Nature* **230**, 379.
- Lovelock, J.E., Maggs, R.J., Adlard, E.R., **1971b**. Gas-phase coulometry by thermal electron attachment. *Anal. Chem.* **43**, 1962-1966.
- Lovelock, J.E., **1972**. Atmospheric turbidity and CCl_3F concentrations in rural southern England and southern Ireland. *Atm. Env.* **6**, 917-925.
- Lovelock, J.E., Maggs, R.J., Wade, R.J., **1973**. Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature* **241**, 194-196.
- Lovelock, J.E., **1974**. Atmospheric halocarbons and stratospheric ozone. *Nature* **252**, 292-294.
- Lovelock, J.E., **1975**. Natural halocarbons in the air and in the sea. *Nature* **256**, 193-194.
- Lovelock, J.E., Ferber, Gilbert, J., **1982**. Exotic tracers for atmospheric studies. *Atm. Env.* **16**, 1467-1471.
- MacLeod, G., Ames, J.M., **1980**. Comparative assessment of the artefact background on thermal desorption of Tenax GC and Tenax TA. *J. Chromat.* **355**, 393-398.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., **1981**. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10**, 1175-1199.
- Maggs, R.J., Joynes, P.L., Davies, A.J., Lovelock, J.E., **1971**. The electron capture detector - a new mode of operation. *Anal. Chem.* **43**, 1966-1971.
- Maier, H.J., Karpathy, O.C., **1962**. Prediction of separation and specifications of chromatographic columns. *J. Chromat.* **8**, 308.
- Manley, S.L., Dastoor, M.N., **1987**. Methyl halide (CH_3X) production from the giant kelp *Macrocystis* and estimates of global CH_3X production by kelp. *Limnol. Oceanogr.* **32**, 709-715.
- Manley, S.L., Dastoor, M.N., **1988**. Methyl-iodide (CH_3I) production by kelp and associated microbes. *Mar. Biol.* **98**, 477-482.
- Mantoura, R.F.C., Gschwend, P.M., Zafiriou, O.C., Clarke, K.R., **1982**. Volatile organic compounds at a coastal site. 2. Short term variations. *Env. Sci. Tech.* **16**, 38-45.

- Mc Clenny, W.A., Pleil, J.D., Holdren, M.W., Smith, R.N., 1984. Automated cryogenic preconcentration and gas chromatographic determination of volatile organic compounds. *Anal. Chem.* **56**, 2947-2951.
- Mehran, M., Cooper, W.J., Jennings, W., 1984. The use of coupled columns for the capillary gas chromatographic separation of water pollutants. *J. HRC. & CC.* **7**, 215-217.
- Mehran, M., Cooper, W.J., Mehran, M., Jennings, W., 1986. Comparison of direct headspace and aqueous injection techniques for halogenated hydrocarbons in water. *J. Chromat. Sci.* **24**, 142-146.
- Mehran, M., Nickelsen, M.G., Golkar, N., Cooper, W.J., 1990. Improvement of the purge- and trap technique for the rapid analysis of volatile organic pollutants in water. *J. HRC. & CC.* **13**, 429-433.
- Mieure, J.P., Dietrich, M.W., 1973. Determination of trace organics in air and water. *J. Chromat. Sci.* **11**, 559-562.
- Mineshos, G., Roumelis, N., Glavas, S., 1991. Determination of peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate and alkyl nitrates of atmospheric importance using capillary columns. *J. Chromat.* **541**, 99-108.
- Molina, M.J., Rowland, F.S., 1974. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone. *Nature* **249**, 810-812.
- Moore, R.M., Tokarczyk, R., 1992. Chloro-iodomethane in N. Atlantic waters: A potentially significant source of atmospheric iodine. *Geophys. Res. Lett.* **19**, 1779-1782.
- Moore, R.M., Tokarczyk, R., 1993. Volatile biogenic halocarbons in the northwest Atlantic. *Glob. Biogeochem. Cyc.* **7**, 195-210.
- Mueller, S., Oehme, M., 1990. Analysis of C₁- and C₂-halocarbons in ambient air from remote areas using stainless steel canister sampling, cold trap injection HRGC, and a static calibration technique. *J. HRC. & CC.* **13**, 34-39.
- Murray, A.J., Riley, J.P., 1973. Occurrence of some chlorinated aliphatic hydrocarbons in the environment. *Nature* **242**, 37-38.
- Muthuramu, K., Shepson, P.B., O'Brien, J.M., 1993. Preparation, analysis, and atmospheric production of multifunctional organic nitrates. *Env. Sci. Tech.* **27**, 1117-1124.
- Newman, K.A., Gschwend, P.M., 1987. A method for quantitative determination of volatile organic compounds in marine macroalgae. *Limnol. Oceanogr.* **32**, 702-708.
- Nightingale, P.D., 1991. Low molecular weight halocarbons in seawater. Dissertation University of East Anglia, UK.
- NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health), 1984. Method 1003. Analytical Methods, 3rd ed., Vol 1 und Vol 2.
- Nirmalakhandan, N.N., Speece, R.E., 1988. QSAR Model for predicting Henry's constant. *Env. Sci. Tech.* **22**, 1349-1357.

- Noy, T., Fabian, P., Borchers, R., Jannsen, F., Cramers, C., Rijks, J., **1987**. Trace analysis of halogenated hydrocarbons in gaseous samples by on-line enrichment in an adsorption trap, on-column cold-trapping and capillary gas chromatography: I. Method and instrumentation. *J. Chromat.* **393**, 343-356.
- Nunez, A.J., Gonzalez, L.F., Janak, J., **1984**. Pre-concentration of headspace volatiles for trace organic analysis by gas chromatography. *J. Chromat.* **300**, 127-162.
- Oehme, M., Mano, S., **1984**. The long-range transport of organic pollutants to the Arctic. *Fres. Z. Anal. Chem.* **319**, 141-146.
- Oertel, Th., **1992**. Verteilung leichtflüchtiger Organobromverbindungen in der marinen Troposphäre und im Oberflächenwasser des Atlantiks. Dissertation Universität Bremen.
- Oltmans, S.J., Schnell, R.C., Sheridan, P.J., Peterson, R.E., Li, S.M., Winchester, J.W., Tans, P.P., Sturges, W.T., Kahl, J.D., Barrie, L.A., **1989**. Seasonal surface ozone and filterable bromine relationship in the high arctic. *Atm. Env.* **23**, 2431-2441.
- Oltmans, S.J., Levy II, H., **1992**. Seasonal cycle of surface ozone over the western North Atlantic. *Nature* **358**, 392-395.
- Pankow, J.F., **1987**. Purging directly to a capillary column with whole column cryotrapping (p/wcc) for the determination of aqueous volatile compounds. *J. HRC. & CC.* **10**, 409-410.
- Pankow, J.F., **1988**. Determination of volatile compounds in water by purging directly to a capillary column with whole column cryotrapping. *Env. Sci. Tech.* **22**, 398-405.
- Pankow, J.F., Rosen, M.E., **1988**. Determination of volatile compounds in water by purging directly to a capillary column with whole column cryotrapping. *Env. Sci. Tech.* **22**, 398-405.
- Pankow, J.F., **1991**. Technique for removing water from moist headspace and purge gases containing volatile organic compounds. Application in the purge with whole-column cryotrapping (p/wcc) method. *Env. Sci. Tech.* **25**, 123-126.
- Pearson, C.R., **1980**. C₁ und C₂ Halocarbons. In "Handbook of Environmental Chemistry". Vol 3B: Anthropogenics.
- Pellizzari, E., Krost, K.J., **1984**. Chemical transformations during ambient air sampling for organic vapors. *Anal. Chem.* **56**, 1813-1819.
- Pellizzari, E., Demian, B., Krost, K., **1984**. Sampling of organic compounds in the presence of reactive inorganic gases with Tenax GC. *Anal. Chem.* **56**, 793-798.
- Peng, T.H., Broecker, W.S., Mathieu, Y., Li, H., Bainbridge, A.E., **1979**. Radon evasion rates in the Atlantic and Pacific oceans as determined during the GEOSECS program. *J. Geophys. Res.* **84**, 2471-2486.
- Penkett, S.A., Derwent, R.G., Fabian, P., Borchers, R., Schmidt, U., **1980**. Methyl chloride in the stratosphere. *Nature* **283**, 58-59.

Penkett, S.A., 1982. Non-methane organics in the remote troposphere. In "Atmospheric chemistry", Goldberg, E., (ed.). Springer-Verlag, New-York, 329-355.

Penkett, S.A., Jones, B.M.R., Rycroft, M.J., 1985. An interhemispheric comparison of the concentrations of bromine compounds in the atmosphere. *Nature* **318**, 550-553.

Perry, R., Young, R., 1977. Handbook of air pollutant analysis. Chapman and Hall, London.

Phillips, L.F., 1992. CO₂ transport at the air-sea interface: numerical calculations for a surface renewal model with coupled fluxes. *Geophys. Res. Lett.* **19**, 1667-1670.

Pignatello, J.J., Cohen, S.Z., 1990. Environmental chemistry of ethylene dibromide in soil and groundwater. In "Reviews of Environmental Contamination and Toxicology" (Vol. 112). Springer Verlag.

Plaß-Dülmer, C., 1992. Die Bedeutung der Ozeane als Quelle für leichte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre. Dissertation Universität Köln.

Poole, C.F., 1982. The electron-capture detector in capillary column gas chromatography. *J. HRC. & CC.* **5**, 454-471.

Prahm, L.P., Torp, U., Stern, R.M., 1976. Deposition and transformation rates of sulphur oxides during atmospheric transport over the atlantic. *Tellus* **28**, 355-372.

Prather, M., Mc Elroy, M., Wofsy, S., Russel, G., Rind, D., 1987. Chemistry of the global troposphere: Fluorocarbons as tracers of air motion. *J. Geophys. Res.* **92**, 6579-6613.

Prinn, R., Cunnold, D., Rasmussen, R., Simmonds, P., Alyea, F., Crawford, A.J., Fraser, P., Rosen, R., 1987. Atmospheric trends in methylchloroform and the global average for the hydroxyl radical. *Science* **238**, 945-950.

Prinn, R., 1988. How have the atmospheric concentrations of the halocarbons changed? In "The Changing Atmosphere", F.S. Rowland, I.S.A. Isaksen (eds.). John Wiley & Sons Ltd. (Dahlem Konferenzen Report).

Ramanathan, V., 1975. Greenhouse effect due to chlorofluorocarbon-climatic implications. *Science* **190**, 50-52.

Ramanathan, V., Cicerone, R.J., Singh, H.B. & Kiehl, J.T., 1985. Trace gas trends and their potential role in climate change. *J. Geophys. Res.* **90**, 5547-5566.

Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., 1981. Differences in the concentrations of atmospheric trace gases in and above the tropical boundary layer. *Pageoph* **119**, 990-997.

Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., 1982. Latitudinal distributions of trace gases in and above the boundary layer. *Chemosphere* **11**, 227-235.

Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., Gunawardena, R., Hoyt, S.D., 1982. Atmospheric Methyl Iodide (CH₃I). *J. Geophys. Res.* **87**, 3086-3090.

- Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., **1983**. Natural and anthropogenic trace gases in the lower troposphere of the arctic. *Chemosphere* **12**, 371-375.
- Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., Fox, R.J., **1983**. Altitudinal and temporal variations of hydrocarbons and other gaseous tracers of arctic haze. *Geophys. Res. Lett.* **10**, 144-147.
- Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., **1984**. Gaseous bromine in the arctic and arctic haze. *Geophys. Res. Lett.* **11**, 433-436.
- Raymer, J.H., Pellizzari, E., **1991**. Sorbent-based method for the analysis of ambient air using supercritical fluid desorption/gas chromatography. *Int. J. Env. Anal. Chem.* **43**, 151-164.
- Reifenhäuser, W., Heumann, K.G., **1992a**. Bromo- and Bromochloromethanes in the antarctic atmosphere and the south polar sea. *Chemosphere* **24**, 1293-1300.
- Reifenhäuser, W., Heumann, K.G., **1992b**. Determinations of methyl iodide in the antarctic atmosphere and the south polar sea. *Atm Env.* **26A**, 2905-2912.
- Reineke, F.J., Bächmann, K., **1985**. Gas chromatographic determination of C₂-C₈ hydrocarbons and halocarbons in ambient air by simultaneous use of three detectors. *J. Chromat.* **323**, 323-329.
- Rhein, M., **1991**. Ventilation rates of the Greenland and Norwegian Seas derived from distributions of the chlorofluoromethanes F11 and F12. *Deep-Sea Res.* **38**, 485-503.
- Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Albritton, D.L., Sievers, R.E., **1983**. Measurement of monoterpene hydrocarbons at Niwot ridge, Colorado. *J. Geophys. Res.* **88**, 10.667-10.678.
- Roberts, J.M., Fehsenfeld, S.C., Liu, S.C., Bollinger, M.J., Hahn, C., Albritton, D.L., Sievers, R.E., **1985**. Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NO_x concentrations in the rural troposphere: observations of air mass photochemical aging and NO_x removal. *Atm. Env.* **18**, 2421-2432.
- Roberts, J.M., **1990**. Review article: The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atm. Env.* **24A**, 243-287.
- Rohrschneider, L., **1959**. Zur Polarität von stationären Phasen in der Gaschromatographie. *Z. Anal. Chem.* **170**, 256.
- Rook, J.J., **1974**. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water. Treat. Exam.* **23**, 234-243.
- Rudolph, J., Ehhalt, D.H., **1981**. Measurements of C₂-C₈ hydrocarbons over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **86**, 11.959-11.964.
- Rudolph, J., Johnen, F.J., Khedim, A., **1986**. Problems connected with the analysis of halocarbons and hydrocarbons in the non-urban atmosphere. *Int. J. Env. Anal. Chem.* **27**, 97-122.
- Rudolph, J., Koppmann, R., **1989**. Sources and distribution of light hydrocarbons. In "Our Changing Atmosphere" Crutzen, P.-J., Gerard, J.-C., Zander, R. (eds.), Proceedings of the 28th Liège International Astrophysical Colloquium, June 26-30, 1989.

Rudolph, J., Müller, K.P., Koppmann, R., 1990. Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels. *Anal. Chim. Acta* **236**, 197-211.

Rudolph, J., Johnen, F. J., Khedim, A., Pilwat, G., 1990. The use of automated "on line" gaschromatography for the monitoring of organic trace gases in the atmosphere at low levels. *Int. J. Env. Anal. Chem.* **38**, 143-155.

Russel, J.W., Shadoff, L.A., 1977. Sampling and determination of halocarbons in ambient air using concentration on porous polymer. *J. Chromat.* **134**, 375-384.

Sagebiel, J.C., Seiber, J.N., Woodrow, J.E., 1992. Comparison of headspace and gas-stripping methods for determining the Henry's law constant (H) for organic compounds of low to intermediate H. *Chemosphere* **25**, 1763-1768.

Sandra, P., 1989. Resolution - Column efficiency. *J. HRC. & CC.* **12**, 273-277.

Sasbrink, J.H., 1987. Halogenierte Kohlenwasserstoffe in Deponiegas. *Chrompack News* **14**, 3.

Schaeffer, H.-J., 1989. Gas chromatographic analysis of traces of light hydrocarbons - A review of different systems in practice. *J. HRC. & CC.* **12**, 69-81.

Schall, C., Heumann, K.G., 1993. GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples. *Fres. Z. Anal. Chem.* **346**, 717-722.

Schaumburg, F.D., 1990. Banning trichlorethylene: responsible reaction or overkill? *Env. Sci. Tech.* **24**, 17-22.

Schüller Duden: Wetter und Klima, 1988. Meyers Lexikonredaktion, Duden Verlag, Mannheim.

Schulte, E., 1983. *Praxis der Kapillar-Gas-Chromatographie*. Springer Verlag, Berlin.

Schulz, M., 1993. Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee. Dissertation, Universität Hamburg. Schriftenreihe Angewandte Analytik.

Shah, J.J., Singh, H.B., 1988. Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air. *Env. Sci. Tech.* **22**, 1381-1388.

Sharp, G.J., Yokouchi, Y., Akimoto, H., 1992. Trace analysis of organobromine compounds in air by adsorbent trapping and capillary gas chromatography/mass spectroscopy. *Env. Sci. Tech.* **26**, 815-816.

Shepson, P.B., Kleindienst, T.E., McElhoe, H.B., 1987. A cryogenic trap/porous polymer sampling technique for the quantitative determination of ambient volatile organic compound concentrations. *Atm. Env.* **21**, 579-587.

Shepson, P.B., Anlauf, K.G., Bottenheim, J.W., Wiebe, H.A., Gao, N., Muthuramu, K., Mackay, G.I., 1993. Alkyl nitrates and their contribution to reactive nitrogen at a rural site in Ontario. *Atm. Env.* **27**, 749-751.

- Sievering H., **1981**. Profile measurements of particle mass transfer at the air-water interface. *Atm. Env.* **15**, 123-129.
- Singh, H.B., Salas, L.J., Stiles, R.E., **1982**. Distribution of selected gaseous, organic mutagens and suspect carcinogens in ambient air. *Env. Sci. Tech.* **16**, 872-880.
- Singh, H.B., Salas, L.J., Stiles, R.E., **1983**. Selected man-made halogenated chemicals in the air and oceanic environment. *J. Geophys. Res.* **88**, 3675-3683.
- Singh, H.B., Salas, L.J., Stiles, R.E., **1983**. Methyl halides in and over the eastern Pacific (40°N-32°S). *J. Geophys. Res.* **88**, 3684-3690.
- Singh, H.B., Salas, L.J., Viezee, W., Sitton, B., Ferek, R., **1992**. Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California. *Atm. Env.* **26A**, 2929-2946.
- Smith, F.B., Jeffrey, G.H., **1975**. Airborne transport of sulphur dioxide from the UK. *Atm. Env.* **9**, 643-659.
- Sturges, W.T., Harrison, R.M., **1986**. Bromine in marine aerosols and the origin, nature and quantity of natural atmospheric bromine. *Atm. Env.* **20**, 1485-1496.
- Sturges, W.T., Barrie, L.A., **1988**. Chlorine, bromine and iodine in arctic aerosol. *Atm. Env.* **22**, 1179-1194.
- Sturges, W.T., **1990**. Excess particulate and gaseous bromine at a remote coastal location. *Atm. Env.* **24A**, 167-171.
- Sturges, W.T., Cota, G.F., Buckley, P.T., **1992**. Bromoform emissions from arctic ice algae. *Nature* **358**, 660-662.
- Suntio, L.R., Shiu, W.Y., Mackay, D., **1988**. A review of the nature and properties of chemicals present in pulp mill effluents. *Chemosphere* **17**, 1249-1290.
- Supelco, **1991**. Die 105m VOCOL Kapillarsäule garantiert ein Maximum an Auflösung bei der Analytik flüchtiger Schadstoffe in Trinkwasser. *Splitter* **1/93**, 5-6.
- Symmonds, R.B., Rose, W.I., Reed, M.H., **1988**. Contribution of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature* **334**, 415-418.
- Takeoka, G., Richard, H.M., Mehran, M., Jennings, W., **1983**. Optimization via liquid phase mixtures in capillary gas chromatography. *J. HRC. & CC.* **6**, 145-151.
- Tanaka, T., **1978**. Chromatographic characterization of porous polymer adsorbents in a trapping column for trace organic vapor pollutants in air. *J. Chromat.* **153**, 7-13.
- Theiler, R., Cook, J.C., Hager, L.P., **1978**. Halohydrocarbon synthesis by bromoperoxidase. *Science* **202**, 1094-1096.
- Upstill-Goddard, R.C., Watson, A.J., Liss, P.S., Liddicoat, M.I., **1990**. Gas transfer velocities in lakes measured with SF₆. *Tellus* **42**, 364-377.

v.d. Straeten, D., v. Langenhove, H., Schamp, N., 1985. Comparison between theoretical and experimental sampling efficiencies on Tenax GC. *J. Chromat.* **331**, 207-218.

Vanderbrought, B., Kretzschmar, J., 1984. A literature survey on tracer experiments for atmospheric dispersion modelling studies. *Atm. Env.* **18**, 2395-2403.

van Wijk, R., 1970. Use of poly-para-2,6-diphenyl-phenylene oxide as a porous polymer in gas chromatography. *J. Chromat. Sci.*, **8**, 418.

Vannelli, T., Logan, M., Arciero, D.M., Hooper, A.B., 1990. Degradation of halogenated aliphatic compounds by the ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*. *Appl. Env. Microb.* **56**, 1169-1171.

VDI (Verein Deutscher Ingenieure) 3482 (Blatt 6), 1988. Messen gasförmiger Immissionen - Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen - Probenahme durch Anreicherung, Thermische Desorption. VDI-Handbuch, Reinhaltung der Luft, Bd. 5.

Velapoldi, R.A., Dorko, W.D., 1990. Standards for atmospheric measurements. *Fres. Z. Anal. Chem.* **338**, 479-485.

Versino, B., Ott, H.(eds.), 1980. Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Ispra, 16-18 October 1979. Europäische Gemeinschaften, Generaldirektion Forschung, Wissenschaft und Bildung.

Vick, R.D., Richard, J.J., Svec, H.J., Junk, G.A., 1977. Problems with Tenax GC for environmental sampling. *Chemosphere* **6**, 303-308.

Vidal-Madjar, C., Gonnord, M.F., Benchah, F., Guiochon, G., 1978. Performances of various adsorbents for trapping and analysis of organohalogenated air pollutants by gaschromatography. *J. Chromat. Sci.* **16**, 190-196.

von Dörseln, J., Thiemann, W., 1985. Volatile chlorinated hydrocarbons in a coastal urban atmosphere. *The Sci. of the Tot. Env.* **41**, 187-194.

Vreeken, R.J., Niessen, W.M.A., van Thuijl, J., 1988. Identification of artefacts in the desorption of active charcoal tubes with carbon disulphide and methanol. Reduction of artefact formation by selecting other polar additives. *Int. J. Env. Anal. Chem.* **33**, 23-33.

Wallace, D.W.R., Wirick, C.D., 1992. Large air-sea fluxes associated with breaking waves. *Nature* **356**, 694-696.

Walling, J.P., Bumgarner, J.E., Driscoll, D.J., Morris, C.M., Riley, A.E., Wright, L.H., 1986. Apparent reaction products desorbed from Tenax used to sample ambient air. *Atm. Env.* **20**, 51-57.

Wanninkhof, R.H., Bliven, L.F., 1991. Relationship between gas exchange, wind speed and radar backscatter in a large wind-wave tank. *J. Geophys. Res.* **96**, 2785-2796.

Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.* **97**, 7373-7382.

Warneck, P., 1988. Chemistry of the Natural Atmosphere. Academic Press, Inc., London.

Watson, A.J., Upstill-Goddard, R.C., Liss, P.S., **1991**. Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature* **349**, 145-147.

Weichhold, G., **1986**. Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen am Beispiel von Immissionen der Freien Hansestadt Hamburg. Diplomarbeit, Universität Münster.

Wirth, W., Gloxhuber, C., **1985**. Toxikologie für Ärzte, Naturwissenschaftler und Apotheker. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Wu, S., Chatham, W.H., Farwell, S.O., **1990**. Multidimensional HRGC for sample components with a wide range of volatilities and polarities. *J. HRC. & CC.* **13**, 229-233.

Yasuhara, A., **1993**. Thermal composition of tetrachlorethen. *Chemosphere* **26**, 1507-1512.

Zafiriou, O.C., **1975**. Reaction of methyl halides with seawater and marine aerosols. *J. Mar. Res.* **33**, 75-81.

Zlatkis, A., Lichtenstein, A., Tishbee, A., **1973**. Concentration and analysis of trace volatile organics in gases and biological fluids with a new solid adsorbent. *Chromatographia* **6**, 67-70.

Anhang 1: Analytik

Verwendete Geräte

Allgemeine Gerätschaften

- Gaszufuhr:** Rohrmaterial (1/16", 1/8", 1/4"), behandelter Edelstahl (Fa. Analyt, Muellheim); Rohrverbindungen (Fa. Swagelok, Fa. Carlo Erba); Ultra-Torr®Fittings (Fa. Cajon); Nadelventile (Fa. Nupro), alle Teile aus Edelstahl
- Brenner:** Lötlampe (Fa. Camping Gaz)
- Leckdetektor:** Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Fa. Gow-Mac, New Jersey, USA; Bezug: Fa. Ass-Chem, Bad Homburg)
- Spritzen:** gasdichte Microliterspritzen (1, 5, 10 µl, Fa. Hamilton)

Reinigung der Adsorptionsröhrchen

- Heizblock:** Aluminiumheizelement mit 8 Bohrungen (Fa. Kopp, Frankfurt a. M.)

Geräte zur Probenahme

- Luftpumpen:** Universal Luftproben-Sammelpumpen (Modell 224-PCXR7, Fa. SKC)
- Gasflußmesser:** a) Seifenblasenströmungsmesser (Fa. Eydam, Kiel)
b) digitaler Flußmesser (Fa. Analyt, Muellheim)
c) Massenflußmesser GFM 1700 (Fa. Analyt, Muellheim)
- Dichtungsmaterial** Kalrez, Viton, Nylon, Graphit

Geräte für die Analyse

- Thermodesorption:** Automatic On-Line Desorber (Modell: 5010 GT, Fa. Tekmar)
- Kühlmittelbeh.:** Druckbehälter für flüssigen Stickstoff:
1. Apollo 100 S (100 l, 1,0 bar)
2. Apollo 200 S (200 l, 1,0 bar)
(Fa. Messer-Griesheim)

- Gaschromatogr.:** MEGA Series 5160 (Fa. Carlo Erba)
- Kapillarsäulen:**
- a) 25 m x 0.32 mm WCOT-Fused Silica, CP-Sil 5 CB (df = 5,28 µm), 100% Dimethylsilikon (Fa. Chrompack), Temperaturbereich: -25°C-325°C
 - b) 50 m x 0.32 mm WCOT-Fused Silica CP-Sil 5 CB (df = 1,2 µm), 100% Dimethylsilikon (Fa. Chrompack) gekoppelt über einen Pressfit-Verbinder (deaktiviert, Fa. Amchro) mit 50 m x 0.32 mm WCOT-Fused Silica, CP-Sil 19 CB (df = 0,2 µm), 86% Dimethyl-, 14% Phenylsilikon, Temperaturbereich: -25°C-325°C,
 - c) 105 m x 0,53 mm Fused Silica, VOCOL™ (df = 3,0 µm) Temperaturbereich: 5-230°C
- Detektoren:**
- Elektronen-Einfang-Detektor (Modell: ECD HT40, Ni⁶³ als β-Strahler, Kontrolleinheit: ECD 400, Fa. Carlo Erba)
- Flammen-Ionisations-Detektor (Modell: FID 180, Kontrolleinheit: Elektrometer 180, Fa. Carlo Erba)
- Integratoren:**
- a) ECD: HP 3396A (Fa. Hewlett Packard), gekoppelt mit Disc-Drive 9114B (Fa. Hewlett Packard) zur Aufzeichnung der Chromatogramme.
 - b) FID: HP 3390A (Fa. Hewlett Packard)
- Dichtungsmat.:** Vespel, Graphit, Vespel/Graphit, Viton

Verwendete Gase und Gasreinigungssysteme

- Gase:**
- Wasserstoff (5.0 = 99,999%)
 - Helium (5.0, ECD-Qualität)
 - Stickstoff (5.0)
 - synthetische Luft, Preßluft
 - (alle Gase der Fa. Messer-Griesheim)
- Gasreinigung:**
- Gascleanfliter Oxygen (Fa. Chrompack)
 - Reinigungsfilter GFMSX (Fa. SGE)
 - Reinigungsfilter OGF (Fa. SGE)
 - OMI-1 Indicating Purifier (Fa. Supelco)

Verwendete Chemikalien

- Lösungsmittel:**
- Methanol Nanograde (Fa. Promochem, Wesel)
 - Pentan und Hexan (zur Analyse leichtflüchtiger Halgenkohlenwasserstoffe, Fa. Promochem, Wesel)

- Adsorbentien:**
- a) Tenax-TA (60-80 Mesh, Fa. Chrompack)
Material: 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid
Oberfläche: 35 m²/g, T-max: 375 °C
 - b) Tenax-GR (60-80 Mesh, Fa. Chrompack)
Material: 77% 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid und
23% Graphit, Oberfläche: 40 m²/g, T-max: 390°C
 - c) Carboxen-569 (20-45 Mesh, Fa. Supelco)
Material: sphärisches Kohlenstoffmolekularsieb
Oberfläche: 400 m²/g, T-max: 400°C
 - d) Carbosieve SIII (60-80 Mesh, Fa. Supelco)
Material: sphärisches Kohlenstoffmolekularsieb
Oberfläche: 800 m²/g, T-max: 400°C
 - e) Thermotrap TA (60-80 Mesh, Fa. Chrompack)
Material: hydrophobes, anorganisches Adsorbens
Oberfläche: 30-50 m²/g, T-max: 500°C
 - f) Chromosorb 106 (60-80 Mesh, Fa. Chrompack)
Material: Polymer aus Styrol und Divinylbenzol
Oberfläche: 700-800 m²/g, T-max: 250°C
 - g) poröses Glas (mit C8 belegt) (Herstellung,
Institut für Meereskunde, U. Lundgreen)

Trocknungsmittel: Magnesiumsulfat-Heptahydrat (pa, Fa. Merck)
Magnesiumperchlorat-Hydrat (pa, Fa. Merck)

Glaswolle: unbehandelte und silanisierte (Fa. Supelco)

Qualitative Standardsubstanzen

Nummer (Tab. 8 im Text)	Bromierte Substanzen	Sdp. (°C)	Geh. (%)	Firma
84	Brombenzen	156	>96	Supelco
47	1-Brombutan	104	98	Merck
51	1-Brom-2-buten	106	80	Aldrich
6	Bromethan	39	99	Fluka
85	1-Bromhexan	155	98	Fluka
50	2-Brom-2-methylbutan	107	~95	Merck
37	1-Brom-2-methylpropan	91	>98	Merck
63	1-Brom-3-methylpropan	121	>98	Merck
26	2-Brom-2-methylpropan	74	>97	Merck
68	1-Brompentan	130	98	Merck
27	1-Brompropan	71	>99	Merck

18	2-Brompropan	60	>99	Merck
75	3-Brom-1-propanol	112 ¹¹⁸	~95	Merck
20	1-Brom-1-propen (cis+trans)	60	>98	Fluka
16	2-Brom-1-propen	51	>99	Fluka
22	3-Brom-1-propen	71	>99	Fluka
82	2,3-Dibrombutan (meso)	157		Ventron
87	dl-2,3-Dibrombutan	161		Ventron
64	1,2-Dibromethan	131	>98	Fluka
57	cis-1,2-Dibromethen	113	>98	Fluka
49	trans-1,2-Dibromethen	108	>98	Fluka
38	Dibrommethan	97	>99	Merck
67	1,1-Dibrompropen	128		Ventron
80	1,3-Dibrom-1-propen	156	98	Aldrich
72	2,3-Dibrompropen	142	~95	Fluka
98	1,1,2,2-Tetrabromethan	229	>98	Fluka
73	Tribrommethan	149	~97	Fluka
99	1,2,3-Tribrompropan	220	>97	Merck

Nummer	Chlorierte Substanzen	Sdp. (°C)	Geh. (%)	Firma
69	Chlorbenzen	132	>96	Supelco
31	1-Chlorbutan	78	99	Merck
33	1-Chlor-2-buten	81	95	Merck
28	1-Chlor-2-methyl-1-propen	69	>98	Fluka
52	1-Chlorpentan	108	>99	Fluka
13	1-Chlorpropan	47	>98	Fluka
5	2-Chlorpropan	36	>99	Fluka
10	3-Chlor-1-propen	45	~99	Fluka
92	1,2-Dichlorbenzen	181	>96	Supelco
90	1,3-Dichlorbenzen	174	>96	Supelco
91	1,4-Dichlorbenzen	175	>96	Supelco
76	1,4-Dichlorbutan	153	~99	Fluka
74	cis-1,4-Dichlor-2-buten	152		Fluka
81	trans-1,4-Dichlor-2-buten	155		Fluka
17	1,1-Dichlorethan	57	98	Merck
29	1,2-Dichlorethan	84	>99	Fluka
9	1,1-Dichlorethen	37	>99	Fluka
19	cis-1,2-Dichlorethen	60	>98	Fluka
14	trans-1,2-Dichlorethen	48	>97	Fluka
7	Dichlormethan	40	>99	Fluka
39	1,2-Dichlorpropan	96	>96	Supelco
59	1,3-Dichlorpropan	120		Ventron
24	2,2-Dichlorpropan	70		Ventron
32	1,1-Dichlor-1-propen	78	97	Ventron
48	cis-1,3-Dichlorpropen	104	>96	Supelco
53	trans-1,3-Dichlorpropen	112	>96	Supelco
102	Hexachlorbutadien	215	>96	Supelco

70	1,1,1,2-Tetrachlorethan	138	99	Aldrich
77	1,1,2,2-Tetrachlorethan	146	>98	Fluka
65	Tetrachlorethen	121	>99	Merck
34	Tetrachlormethan	77	>99	Fluka
101	1,2,3-Trichlorbenzol	219	>96	Supelco
100	1,2,4-Trichlorbenzol	214	>96	Supelco
30	1,1,1-Trichlorethan	74	>99	Fluka
55	1,1,2-Trichlorethan	114	>98	Fluka
40	Trichlorethen	87	>99	Merck
25	Trichlormethan	61	>99	Fluka
79	1,2,3-Trichlorpropan	156	99	Aldrich

Nummer	Jodierte Substanzen	Sdp. (°C)	Geh. (%)	Firma
78	Dijodmethan	182	>98	Fluka
97	1,3-Dijodpropan	113 ³¹	99	Aldrich
66	1-Jodbutan	130	97	Merck
60	2-Jodbutan	120		Ventron
21	Jodethan	72	>99	Fluka
4	Jodmethan	42	>99	Fluka
61	1-Jod-2-methylpropan	127	98	Ventron
44	2-Jod-2-methylpropan	100		Ventron
83	1-Jodpentan	155	98	Merck
43	1-Jodpropan	103	>99	Merck
35	2-Jodpropan	90	>98	Merck

Nummer	Gemischthalogenierte Substanzen	Sdp. (°C)	Geh. (%)	Firma
89	1-Brom-4-chlorbutan	82 ³⁰	97	Aldrich
46	1-Brom-2-chlorethan	107	~97	Fluka
23	Bromchlormethan	68	>98	Fluka
96	1-Brom-5-chlorpentan	212	98	Aldrich
71	1-Brom-3-chlorpropan	142	>98	Merck
58	2-Brom-1-chlorpropan	117	95	Aldrich
15	dl-2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan	50	99	Aldrich
41	Bromdichlormethan	90	>98	Fluka
54	Bromtrichlormethan	103	>98	Fluka
1	2-Brom-1,1,1-trifluorethan	27	99	Aldrich
36	Chlordibromfluormethan	80	>99	Aldrich
45	Chlorjodmethan	109	>97	Fluka
88	1-Chlor-3-jodpropan	172	98	Aldrich
62	Dibromchlormethan	112	>97	Fluka
93	1,2-Dibrom-3-chlorpropan		>96	Supelco
42	1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan (meso)			Ventron
95	dl-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan	195		Ventron
42	1,2-Dibrom-1,1-difluorethan	94	99	Aldrich
2	Dibromdifluormethan	11	>98	Fluka

11	1,2-Dibromtetrafluorethan	46	>99	Aldrich
56	Fluortribrommethan	107	98	Aldrich
3	Trichlorfluormethan	23	>99	Merck
8	1,1,1-Trichlortrifluorethan	46	99	Aldrich
12	1,1,2-Trichlortrifluorethan	48	>99	Fluka

Nummer	Kohlenwasserstoffe	Sdp. (°C)	Geh. (%)	Firma
	Benzen	80	>96	Supelco
	n-Butylbenzen	183	>96	Supelco
	sec-Butylbenzen	173	>96	Supelco
	tert-Butylbenzen	169	>96	Supelco
	Chlorbenzen	132	>96	Supelco
	2-Chlortoluen	159	>96	Supelco
	4-Chlortoluen	162	>96	Supelco
	Ethylbenzen	136	>96	Supelco
	Isopropylbenzen	152	>96	Supelco
	p-Isopropyltoluen	175	>96	Supelco
	Naphthalen	218	>96	Supelco
	n-Propylbenzen	159	>96	Supelco
	Styren	145	>96	Supelco
0	Toluen	111	>96	Supelco
	1,2,4-Trimethylbenzen	169	>96	Supelco
	1,3,5-Trimethylbenzen	165	>96	Supelco
	o-Xylen	144	>96	Supelco
	m-Xylen	139	>96	Supelco
	p-Xylen	138	>96	Supelco

Quantitative Standardsubstanzen

Supelco VOC (flüchtige, organische Verbindungen)-Referenzstandards für die Kapillar-GC,
VOC-Gemische 1-6: 2000 µg/ml (\pm 0,5%) pro Komponente in Methanol:

- VOC 1: sec-Butylbenzen, tert-Butylbenzen, Chlorbenzen, 2-Chlortoluen, 4-Chlortoluen, 1,2-Dichlorbenzen, 1,3-Dichlorbenzen, 1,4-Dichlorbenzen, Isopropylbenzen, n-Propylbenzen, o-Xylen, p-Xylen
- VOC 2: Benzen, Brombenzen, n-Butylbenzen, Ethylbenzen, p-Isopropyltoluen, Naphtalin, Styren, Toluen, 1,2,3-Trichlorbenzen, 1,2,4-Trichlorbenzen, 1,2,4-Trimethylbenzen, 1,3,5-Trimethylbenzen, m-Xylen
- VOC 3: 1,2-Dibrom-3-chlorpropan, 1,2-Dibromethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,1-Dichlorpropan, cis-1,3-Dichlorpropan, trans-1,3-Dichlorpropan, Hexachlorbutadien, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Trichlorethen, 1,2,3-Trichlorpropan

- VOC 4:** Bromchlormethan, Tribrommethan, Tetrachlormethan, Trichlormethan, Dibrommethan, 1,1-Dichlorethan, 2,2-Dichlorpropan, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan
- VOC 5:** Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, 1,1-Dichlorethen, cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen, Dichlormethan
- VOC 6:** Brommethan, Chlorethan, Chlormethan, Dichlordifluormethan, Trichlorfluormethan, Vinylchlorid

Standardreproduzierbarkeit (mittlere Standardabweichung in %)				
	1-10 pg Standard	100 pg Standard	1000 pg Standard	1000 pg Eichlös.
	%	%	%	%
Bromchlormethan	27	14	21	23
Trichlormethan	29	16	21	20
1,2-Dichlorethan	20	7	12	18
1,1,1-Trichlorethan	31	13	24	22
Tetrachlormethan	36	15	24	20
Dibrommethan	21	8	10	9
Trichlorethen	23	8	7	7
Bromdichlormethan	22	8	10	9
cis-1,3-Dichlorpropen	25	6	8	4
trans-1,3-Dichlorpropen	32	6	11	8
1,1,2-Trichlorethan	19	7	9	9
1,3-Dichlorpropan	36	6	8	9
Dibromchlormethan	22	9	4	6
1,2-Dibromethan	27	8	6	6
Tetrachlorethen	18	6	5	8
1,1,1,2-Tetrachlorethan	16	6	4	5
Tribrommethan	17	9	7	6
1,1,2,2-Tetrachlorethan	17	9	4	4
1,2,3-Trichlorpropan	34	10	5	5
Brombenzen			10	
1,3-Dichlorbenzen		12	8	9
1,4-Dichlorbenzen		12	8	9
1,2-Dichlorbenzen	26	20	10	14
1,2-Dibrom-3-chlorpropan	42	11	8	8
1,2,4-Trichlorbenzen	27	12	11	12
1,2,3-Trichlorbenzen	28	12	14	20
Hexachlorbutadien	30	13	9	12

Tab. A1.1: Reproduzierbarkeit der Methode (mittlere Stdabw.: %) bei Standardmehrfachinjektionen.

Beieinflussung der Reproduzierbarkeit durch Wasser und Pentan (% Standardabweichung einer Doppelprobe mit und ohne Zusatz)			
	100 pg (Wasser)	1000 pg (Wasser)	100 pg (Pentan)
	%	%	%
Bromchlormethan	7	36	20
Trichlormethan	11	17	13
1,2-Dichlorethan	8	13	11
1,1,1-Trichlorethan	17	12	10
Tetrachlormethan	3	12	
Dibrommethan	5	5	8
Trichlorethen	13	1	11
Bromdichlormethan	7	8	9
cis-1,3-Dichlorpropen	1	6	3
trans-1,3-Dichlorpropen	1	6	1
1,1,2-Trichlorethan		8	2
1,3-Dichlorpropan	2	7	2
Dibromchlormethan	4	4	6
1,2-Dibromethan	2	6	5
Tetrachlorethen	1	2	
1,1,1,2-Tetrachlorethan	1	5	
Tribrommethan	2	7	11
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1	6	3
1,2,3-Trichlorpropan	1	6	8
1,3-Dichlorbenzen	5	7	10
1,4-Dichlorbenzen	6	8	33
1,2-Dichlorbenzen	24	7	9
1,2-Dibrom-3-chlorpropan	19	6	1
1,2,4-Trichlorbenzen	2	10	2
1,2,3-Trichlorbenzen	2	26	8
Hexachlorbutadien	2	6	5

Tab. A1.2: Beieinflußung der Reproduzierbarkeit durch Wasser und Pentan (% Stdabw. einer Doppelprobe mit und ohne Zusatz).

Lagerungsversuche (1 bis 25 Wochen) (% Standardabweichung)			
	100 pg 8 Proben	1000 pg 7 Proben	Luft 3 Proben
	%	%	%
Bromchlormethan	35	20	25
Trichlormethan	36	19	23
1,2-Dichlorethan	30	11	15
1,1,1-Trichlorethan	40	15	24
Tetrachlormethan	38	31	29
Dibrommethan	20	11	13
Trichlorethen	22	8	18
Bromdichlormethan	17	12	14
cis-1,3-Dichlorpropen	45	9	
trans-1,3-Dichlorpropen	46	17	
1,1,2-Trichlorethan	8	11	17
1,3-Dichlorpropan	24	15	
Dibromchlormethan	19	8	18
1,2-Dibromethan	20	6	14
Tetrachlorethen	18	8	14
1,1,1,2-Tetrachlorethan	16	7	14
Tribrommethan	18	7	12
1,1,2,2-Tetrachlorethan	18	7	
1,2,3-Trichlorpropan	15	10	17
1,3-Dichlorbenzen	18	12	25
1,4-Dichlorbenzen	31	11	20
1,2-Dichlorbenzen	38	19	21
1,2-Dibrom-3-chlorpropan	39	8	19
1,2,4-Trichlorbenzen	21	11	19
1,2,3-Trichlorbenzen	23	29	17
Hexachlorbutadien	29	10	25

Tab. A1.3:

Reproduzierbarkeit (% Stdabw.) bei gelagerten Standards und Luftproben (1 bis 25 Wochen).

Reproduzierbarkeit bei Mehrfachluftproben (mittlere Standardabweichungen in %)			
	Luftproben, mit und ohne Trocknung	Luftproben, kleine und große Menge	Luftproben, gefiltert und ungefiltert
	%	%	%
Trichlormethan	9	22	16
1,2-Dichlorethan	5	15	11
1,1,1-Trichlorethan	5	49	29
Tetrachlormethan	2	47	40
Dibrommethan	4	15	8
Trichlorethen	1	9	8
Bromdichlormethan	7	12	11
cis-1,3-Dichlorpropan			12
1,1,2-Trichlorethan	4	9	8
1,3-Dichlorpropan	9	26	31
Dibromchlormethan	7	11	8
1,2-Dibromethan	7	14	16
Tetrachlorethen	3	4	4
1,1,1,2-Tetrachlorethan	17		18
Tribrommethan	12	9	11
1,1,2,2-Tetrachlorethan	9	10	11
1,2,3-Trichlorpropan	15	12	9
1,4-Dichlorbenzen	5	30	20
1,2-Dichlorbenzen	25	30	25
1,2-Dibrom-3-chlorpropan	20		45
1,2,4-Trichlorbenzen	40	22	30
1,2,3-Trichlorbenzen	40	36	56
Hexachlorbutadien	51	50	39

Tab. A1.4:

Reproduzierbarkeit (% Stadabw.) bei Mehrfachluftproben.

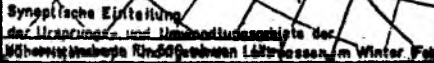
Standardzusatzversuch (bei doppelter Luftprobe)				
	gemessen in 4,9 l Luft	erwartet in 5,0 l Luft + 100 pg Standard- zusatz	gemessen in 5,0 l Luft + 100 pg Standard- zusatz	Wieder- findungs- rate
	pg	pg	pg	%
Bromchlormethan	12	112	114	102
Trichlormethan	606	718	804	112
1,2-Dichlorethan	387	494	479	97
1,1,1-Trichlorethen	1225	1350	2542	188
Tetrachlormethan	341	448	2114	471
Dibrommethan	92	194	203	105
Trichlorethen	279	385	413	107
Bromdichlormethan	42	143	138	97
cis-1,3-Dichlorpropen	24	124	94	76
trans-1,3-Dichlorpropen	-	100	99	99
1,1,2-Trichlorethan	72	173	196	113
1,3-Dichlorpropan	11544	11879	10800	91
Dibromchlormethan	45	146	154	105
1,2-Dibromethan	12	112	114	102
Tetrachlorethen	547	658	659	100
1,1,2,2-Tetrachlorethan	29	130	134	103
Tribrommethan	354	461	479	104
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1	104	88	85
1,2,3-Trichlorpropan	-	100	101	101
1,3-Dichlorbenzen	-	100	57	57
1,4-Dichlorbenzen	-	100	88	88
1,2-Dichlorbenzen	146	249	262	105
1,2-Dibrom-3-chlorpropan	118	220	250	114
1,2,4-Trichlorbenzen	41	142	157	110
1,2,3-Trichlorbenzen	10	110	146	133
Hexachlorbutadien	1	101	99	98

Tab. A1.5: Standardzusatzversuch bei doppelter Luftprobe.

Jülicher Standard AS11C und Pressluft (Konzentrationen der Gasstandards und % Stdabw)				
	Jülicher AS11C		Pressluft	
	ng/m ³	%	ng/m ³	%
Bromchlormethan			3,3	59
Trichlormethan	741,2	30	139,3	44
1,2-Dichlorethan			127,0	18
1,1,1-Trichlorethan	14883,0	74	893,4	43
Tetrachlormethan	166,6	70	239,0	63
Dibrommethan	4,6	36	5,9	39
Trichlorethen	2709,0	9	1442,1	25
Bromdichlormethan	90,2	25	0,8	
1,1,2-Trichlorethan			19,3	74
Dibromchlormethan	104,9	26	0,8	31
Tetrachlorethen	3317,4	9	266,1	25
1,1,1,2-Tetrachlorethan	2,7	5	1,9	23
Tribrommethan			3,8	33
1,1,2,2-Tetrachlorethan			15,4	
1,3-Dichlorbenzen			179,1	99
1,4-Dichlorbenzen			113,0	42
1,2-Dibrom-3-chlorpropan			1,5	
1,2,4-Trichlorbenzen			4,2	
1,2,3-Trichlorbenzen			1,9	
Hexachlorbutadien			0,6	

Tab. A1.6:

Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe im Jülicher Gasstandard AS11C und in Pressluft (ng/m³) sowie die mittlere Standardabweichung der Bestimmungen.



a) Synoptische Einteilung der Ursprungs- und Umwandlungsgebiete der maßgebenden Luftmassen für Mitteleuropa im Winter (Feb.). b) Typische Boden-Trajektorien extremer, sich stets auf dem Wege nach Mitteleuropa umwandelnder Luftmassen im Februar (Geb, 1971).

Abb. A2.4:

a) Synoptische Einteilung der Ursprungs- und Umwandlungsgebiete der maßgebenden Luftmassen für Mitteleuropa im Herbst (Nov.). b) Typische Boden-Trajektorien extremer, sich stets auf dem Wege nach Mitteleuropa umwandelnder Luftmassen im November (Geb, 1971).

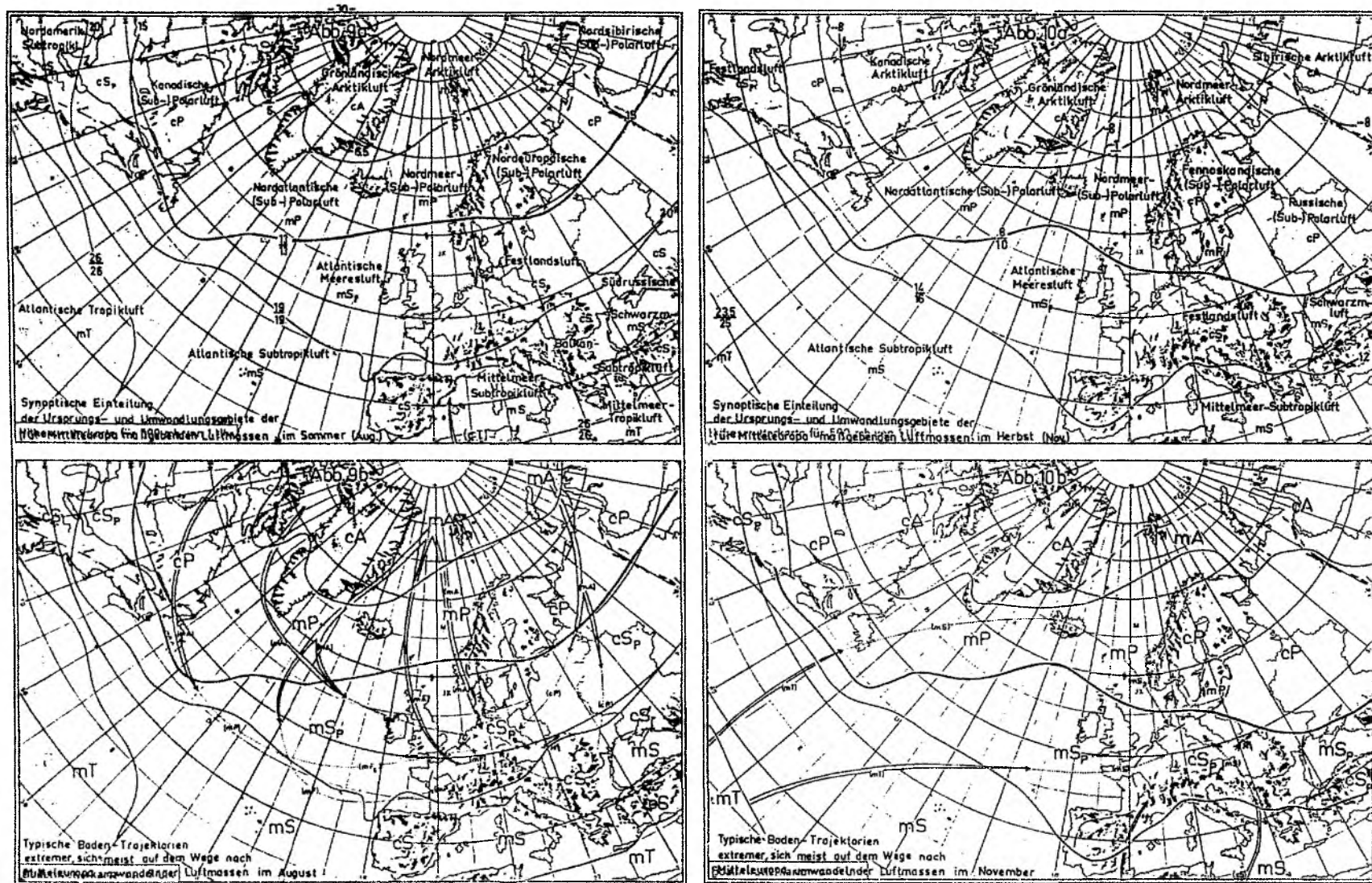
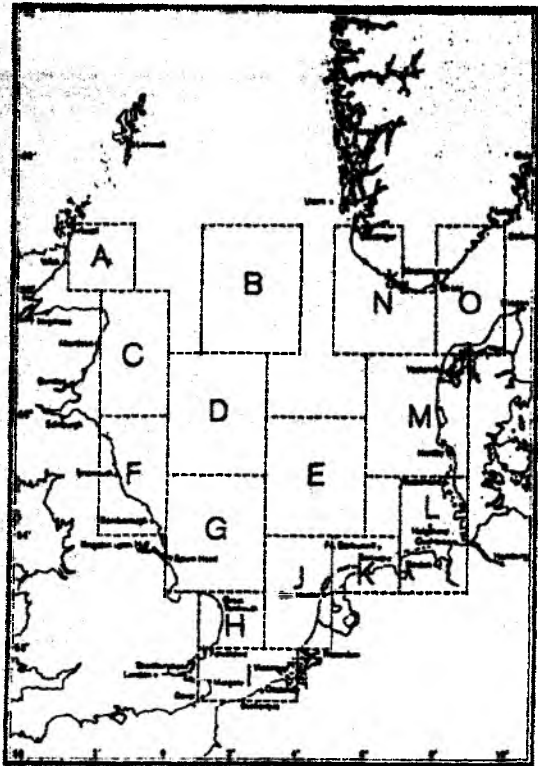


Abb. A2.3:

a) Synoptische Einteilung der Ursprungs- und Umwandlungsgebiete der maßgebenden Luftmassen für Mitteleuropa im Sommer (Aug.). b) Typische Boden-Trajektorien extremer, sich stets auf dem Wege nach Mitteleuropa umwandelnder Luftmassen im August (Geb, 1971).

1 km = 0,51 m/s



Übersichtskarte mit Stationennamen und Lage der Seegebiete A bis O

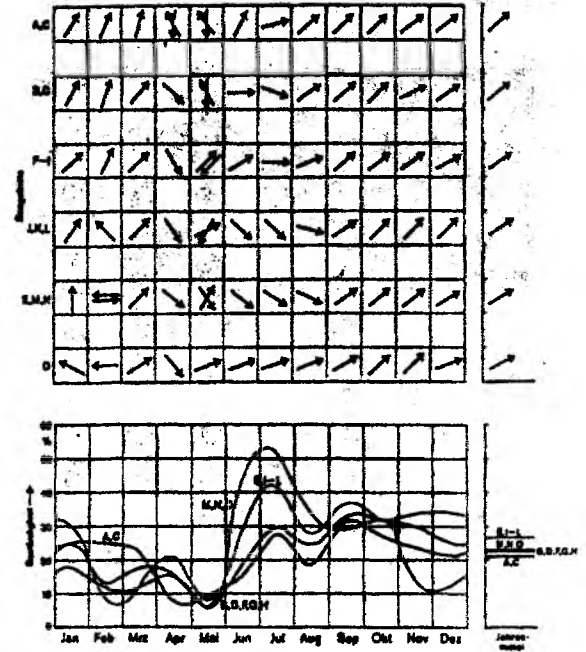
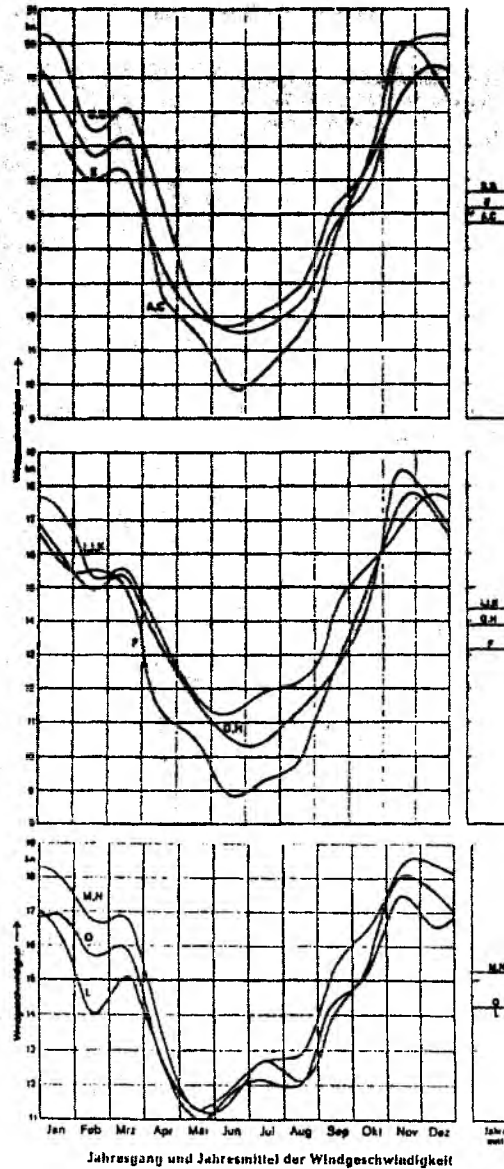
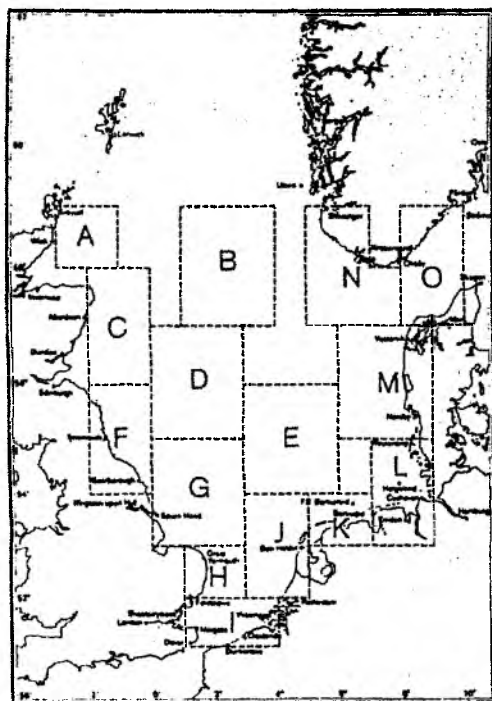
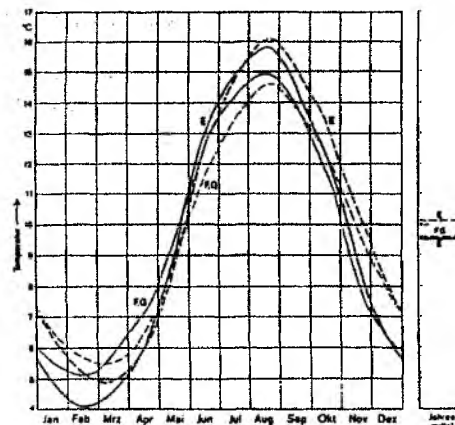
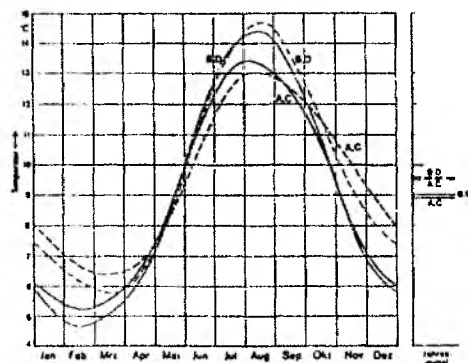


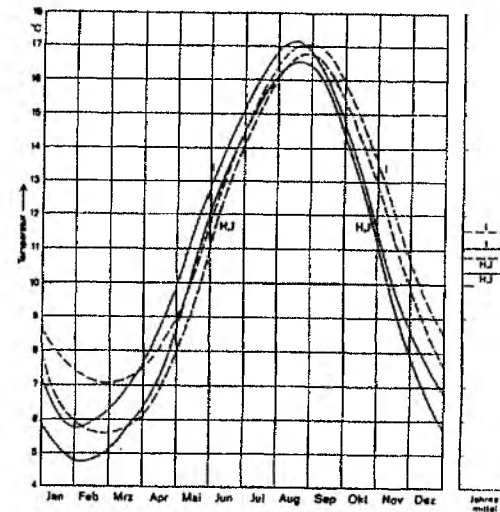
Abb. A2.5: Jahresgang und -mittel der Windgeschwindigkeit und der Windrichtung in verschiedenen Gebieten der Nordsee (DIII, 1991).



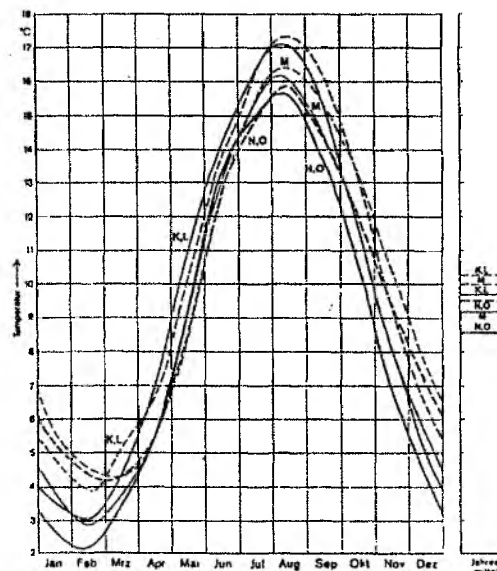
Übersichtskarte mit Stationennamen und Lage der Seegebiete A bis O



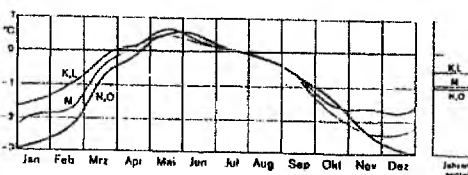
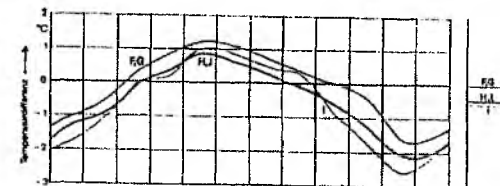
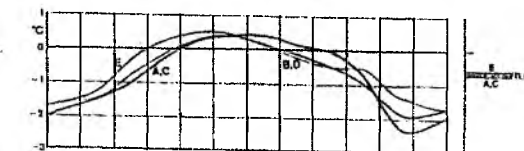
Jahresgang und Jahresmittel der Lufttemperatur (durchgezogen) und der Wassertemperatur (gestrichelt)



Jahresgang und Jahresmittel der Lufttemperatur (durchgezogen) und der Wassertemperatur (gestrichelt)



Jahresgang und Jahresmittel der Lufttemperatur (durchgezogen) und der Wassertemperatur (gestrichelt)



Jahresgang und Jahresmittel der Temperaturdifferenz Luft-Wasser

Abb. A2.6: Jahresgang und -mittel der Lufttemperatur und der Wassertemperatur sowie der Temperaturdifferenz Luft-Wasser in verschiedenen Gebieten der Nordsee (DHI, 1991).

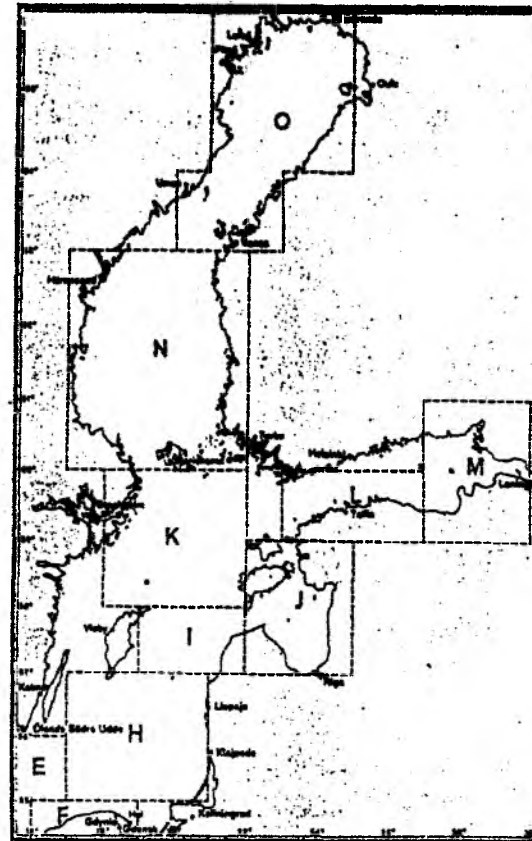
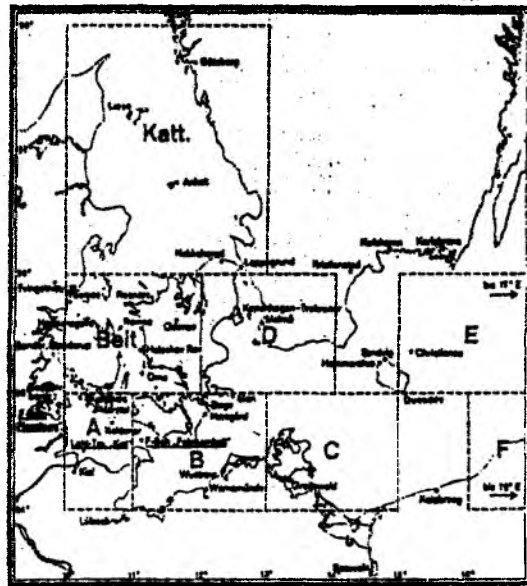
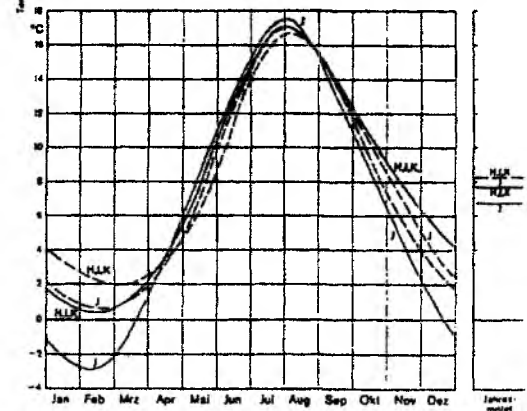
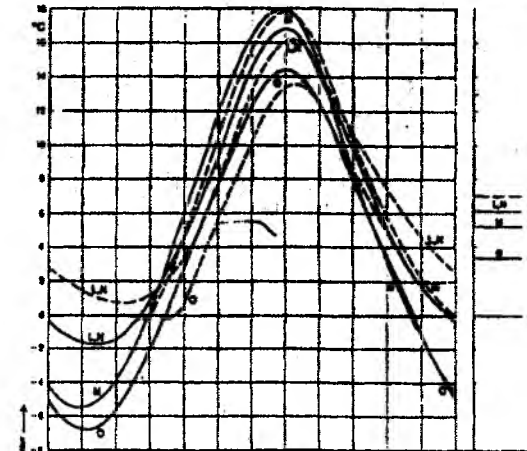
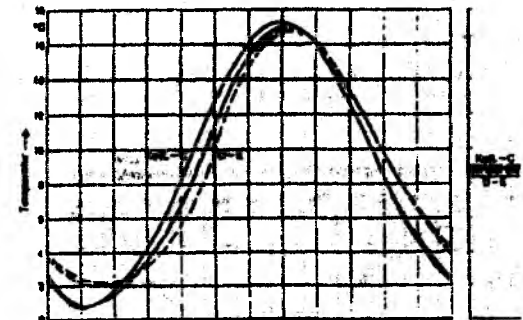
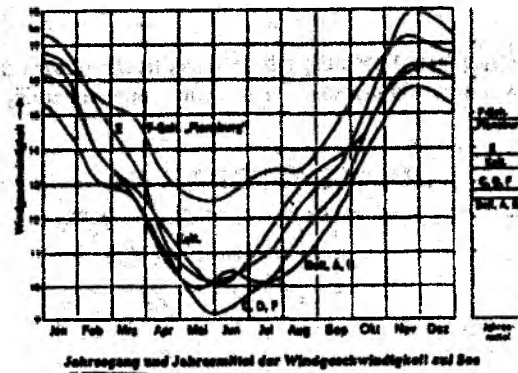
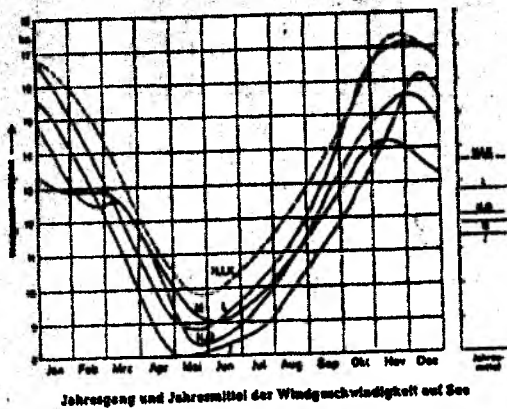
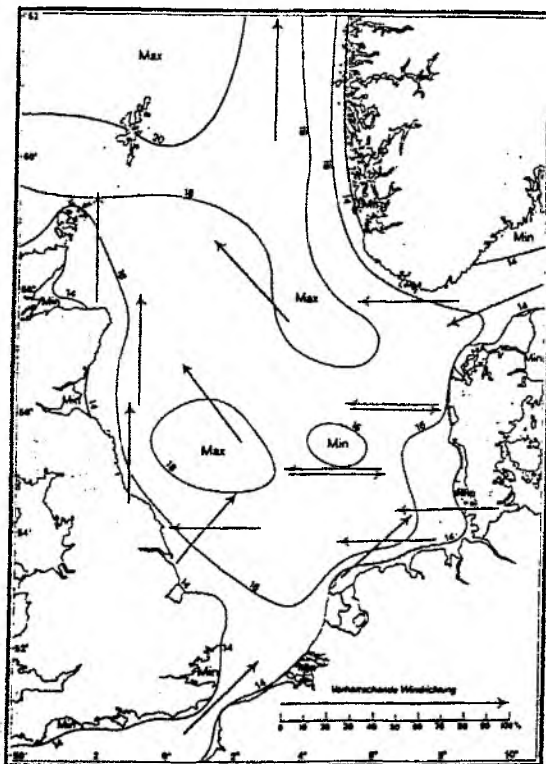
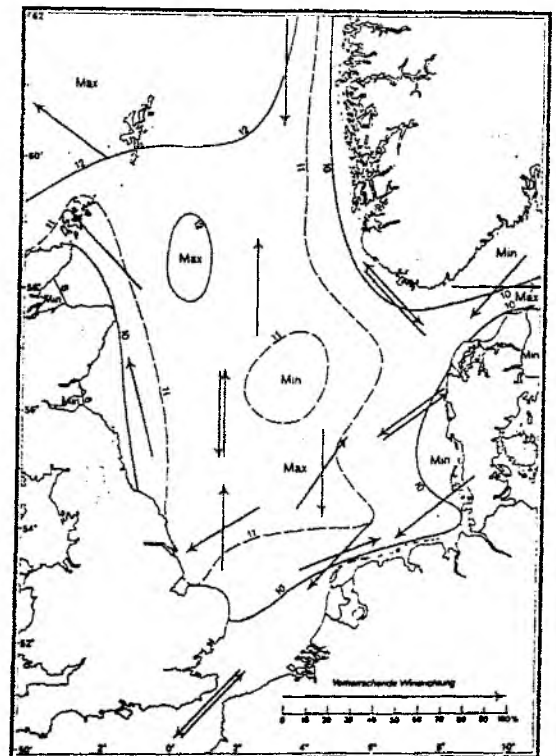


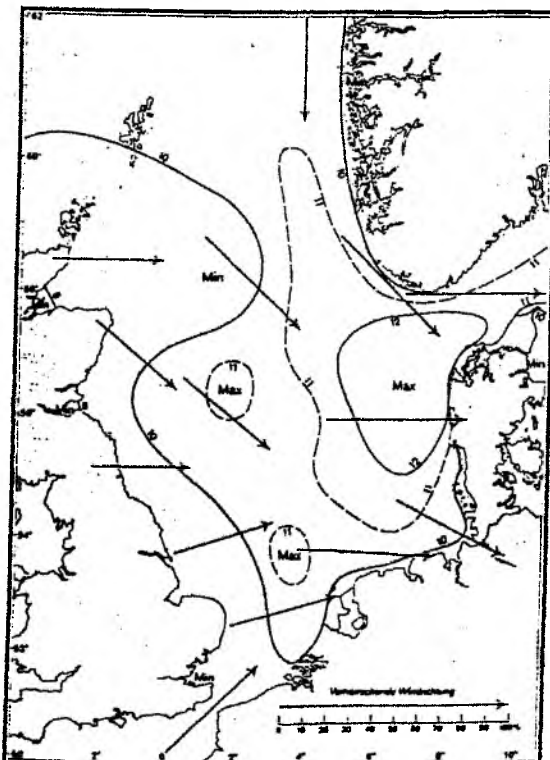
Abb. A2.7: Jahresgang und -mittel der Windgeschwindigkeit und der Lufttemperatur in verschiedenen Gebieten der Ostsee (DHI, 1993).



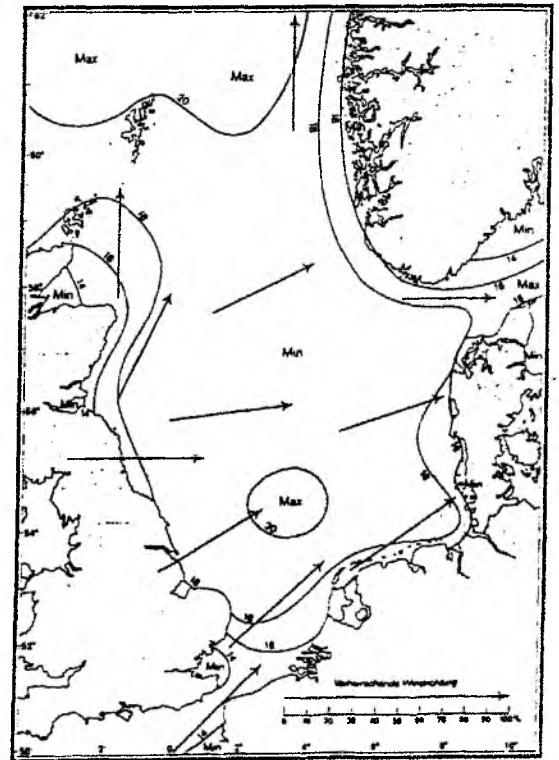
Mittlere Windstärke in km und vorherrschende Windrichtung, Februar



Mittlere Windstärke in km und vorherrschende Windrichtung, Mai

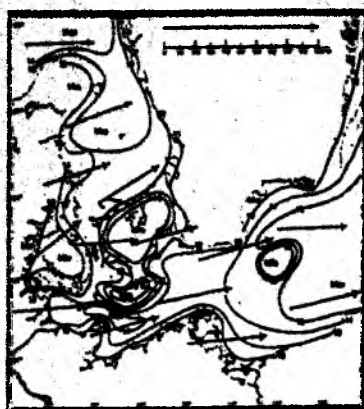


Mittlere Windstärke in km und vorherrschende Windrichtung, Juli



Mittlere Windstärke in km und vorherrschende Windrichtung, November

Abb. A2.8: Mittlere vorherrschende Windrichtung und Windstärke (kn, 1 kn = 0,51 m/s) zu verschiedenen Jahreszeiten in der Nordsee (DHI, 1991).



Mittlere Windstärke in kn und vorherrschende Windrichtung, Februar



Mittlere Windstärke in kn und vorherrschende Windrichtung, Mai



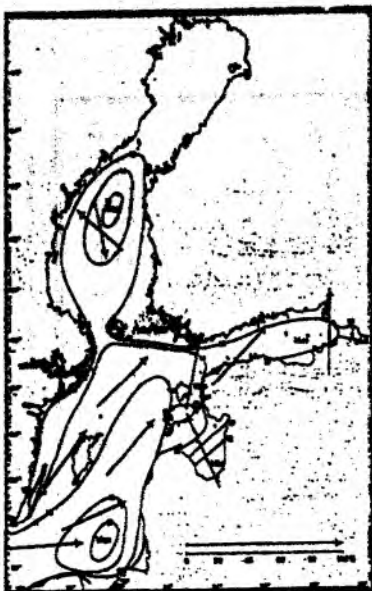
Mittlere Windstärke in kn und vorherrschende Windrichtung, August



Mittlere Windstärke in kn und vorherrschende Windrichtung, November

Abb. A2.9:

Mittlere vorherrschende Windrichtung und Windstärke (kn, 1 kn = 1,85 km/h) in den Jahreszeiten in der Ostsee (DHI, 1993).



Mittlere Windstärke in Is und vorherrschende Windrichtung, Februar



Mittlere Windstärke in Is und vorherrschende Windrichtung, Mai



Mittlere Windstärke in Is und vorherrschende Windrichtung, August



Mittlere Windstärke in Is und vorherrschende Windrichtung, November

= 0,51 m/s) zu verschiedenen

Anhang 3: Daten

Einheiten für atmosphärische Gehalte und Konzentrationen

- a) Die Konzentration gasförmiger Verbindungen in der Luft wird in der Einheit ng/m^3 angegeben. Das Volumenmischungsverhältnis pptv der Verbindung ergibt sich nach der Zustandsgleichung für ideale Gase (danach enthalten bei nicht zu hohem Druck gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Molekülen):

$$1 \text{ pptv} = \text{ng/m}_3 \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot M_s}$$

<i>pptv</i> :	Volumenmischungsverhältnis (10^{-12})
<i>ng/m³</i> :	Konzentration der Substanz in Luft
<i>R</i> :	8,314 Pa m ³ /K mol (Gaskonstante)
<i>T</i> :	Temperatur [K]
<i>p</i> :	Luftdruck [Pa]
<i>M_s</i> :	Molekulargewicht der Substanz [g/mol]

- b) Die Teilchendichte der in einem bestimmten Luftvolumen enthaltenen Verbindung wird über die Luftkonzentration in folgender Form berechnet:

$$1 \text{ Molekül/cm}^3 = \frac{\text{ng/m}^3}{M_s} \cdot \frac{6.023 \cdot 10^{23}}{10^{15}}$$

<i>Molekül/cm³</i> :	Teilchendichte
<i>ng/m³</i> :	Konzentration der Substanz in Luft
<i>M_s</i> :	Molekulargewicht der Substanz [g/mol]
$6.023 \cdot 10^{23}$:	Avogadro-Konstante (Teilchenzahl in einem mol)
10^{15} :	Umrechnungsfaktor

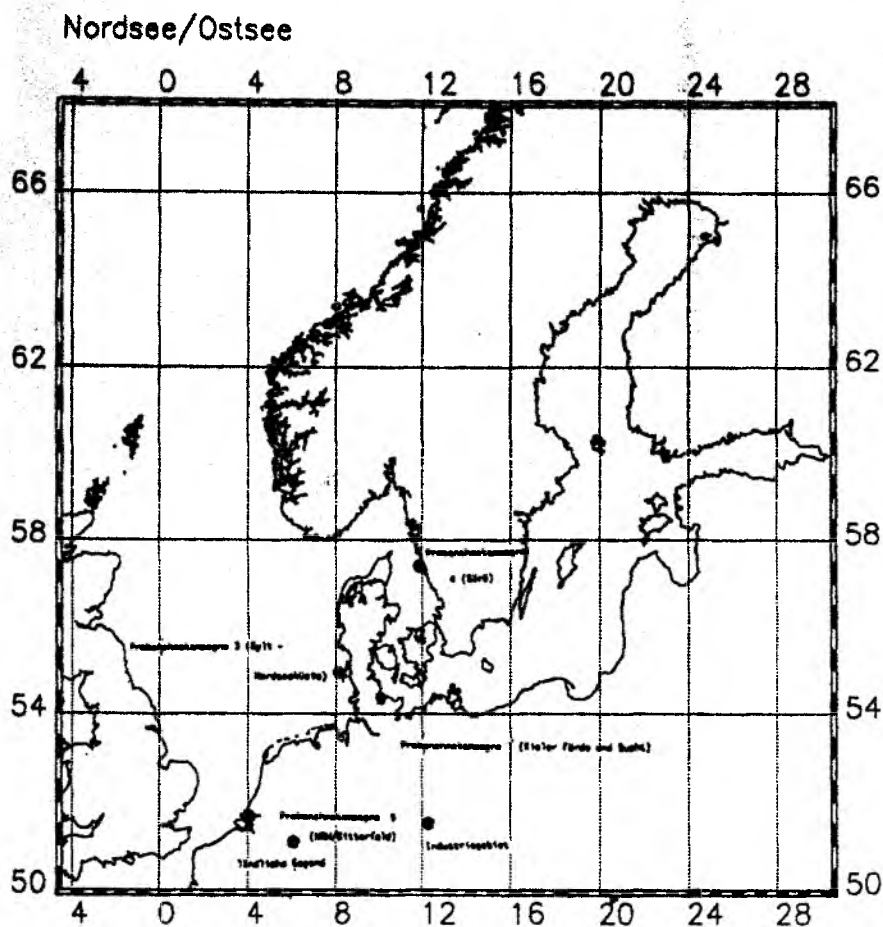


Abb. A3.1: Orte der Probennahmekampagnen 1 (Kieler Förde und Bucht), 3 (Sylt, Nordseeküste), 4 (schwedische Westküste) und 9 (Kontinent).

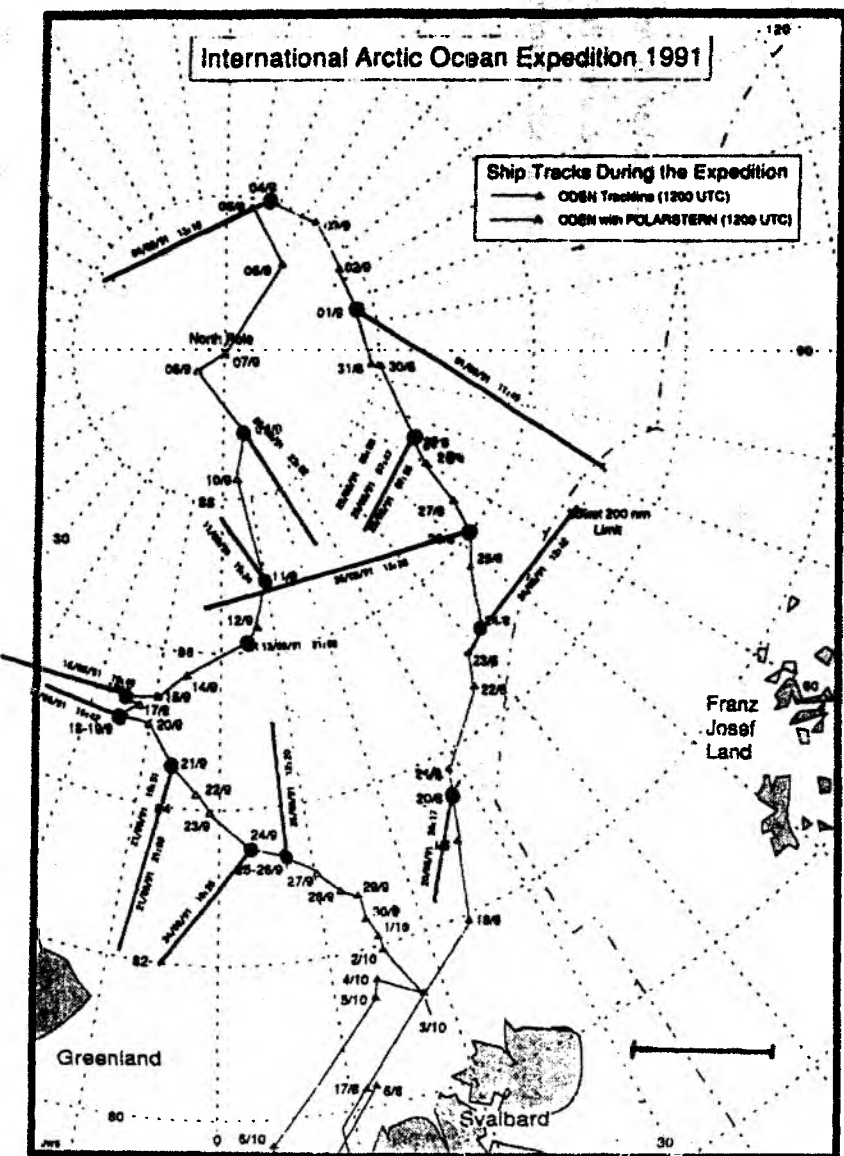


Abb. A3.2: Orte der Probenahmeekampagne 5 (Arktis).

Alkor 28 (25.-27.03.1992)

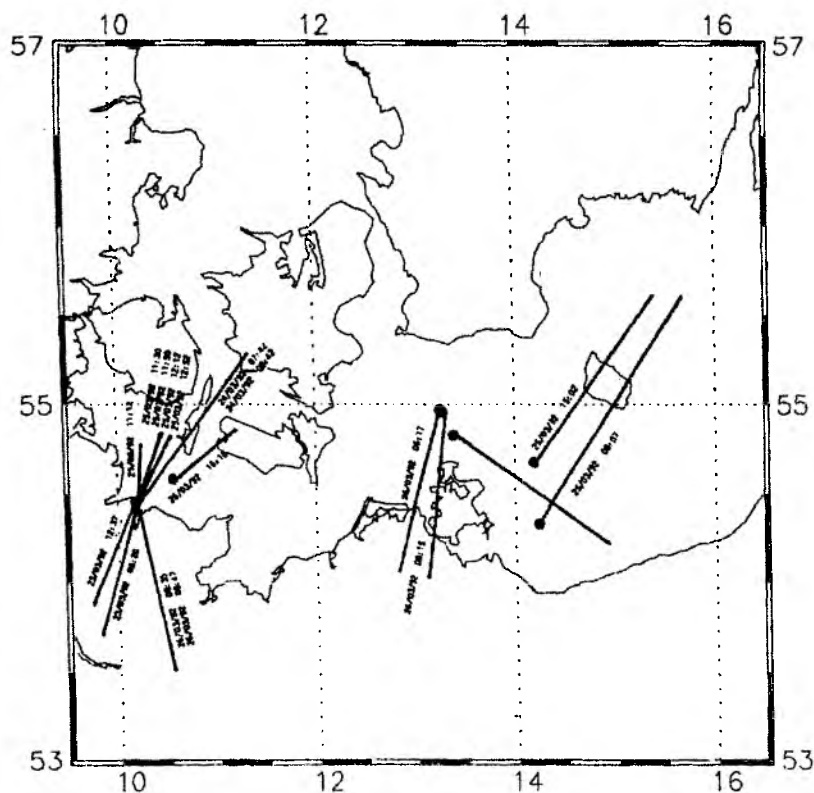


Abb. A3.3: Orte der Probennahmekampagne 7 (Förde-Experiment).

Alkor 32 (30.06–06.07.92)

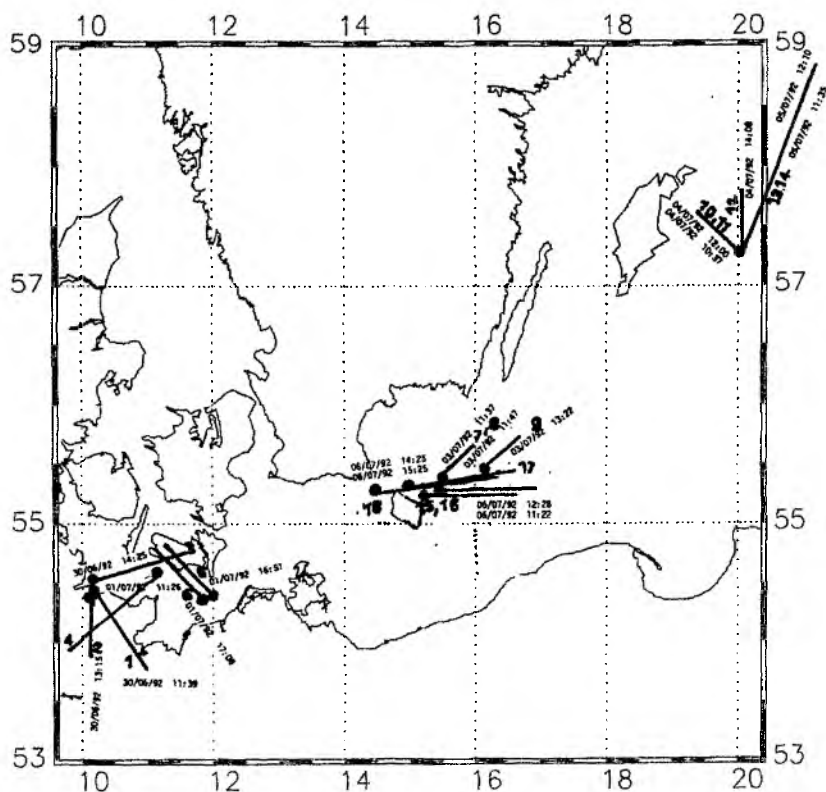


Abb. A3.4: Orte der Probennahmekampagne 8 (Ostsee'91).

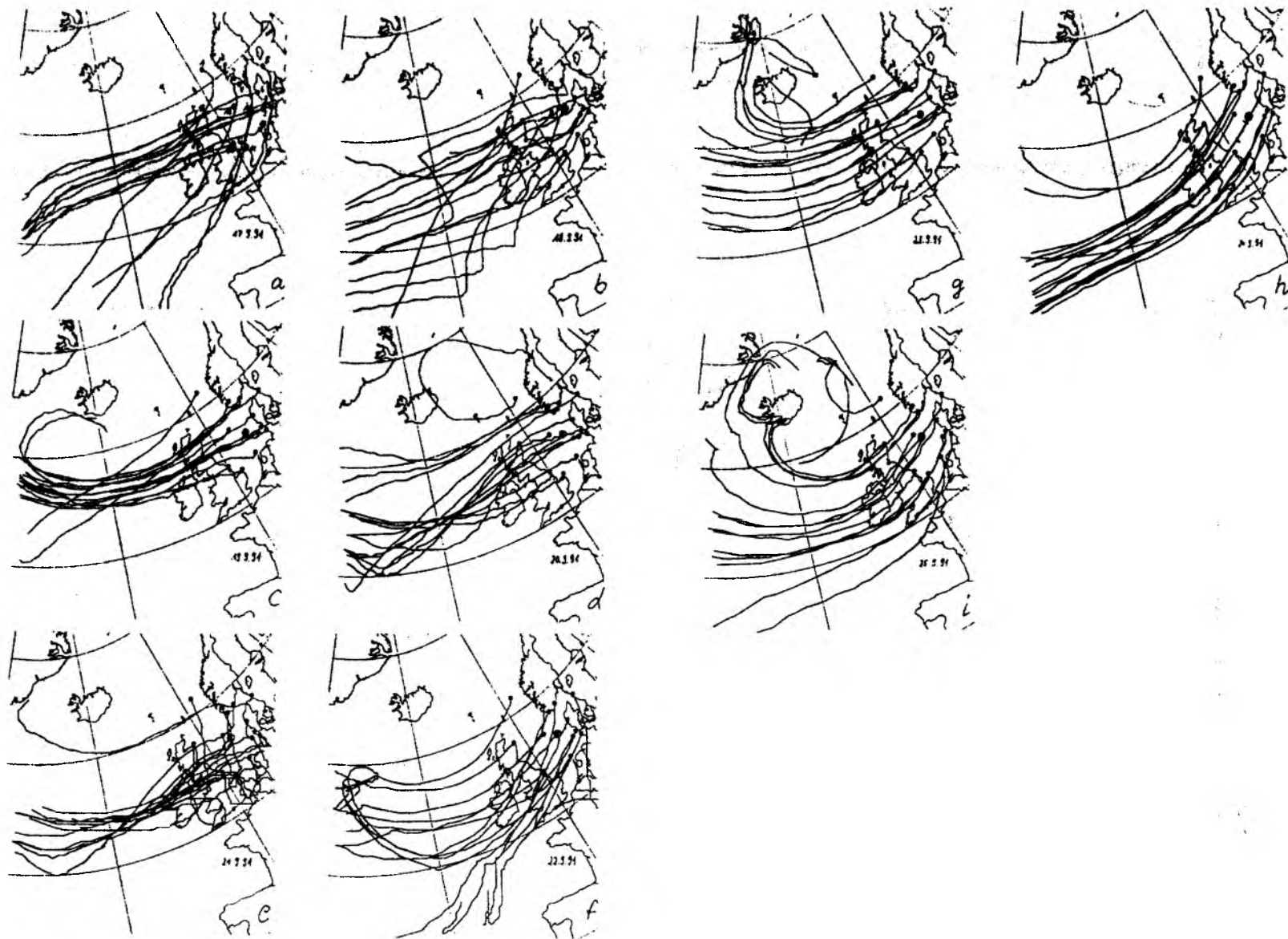


Abb. A3.5: 96h-Trajektorien an verschiedenen Stationen während der Probennahmekampagne 6 (Nordsee-Experiment, NOSE).

Probennahmeplan 1 (Kieler Förde und Buche), 4 (Saro), 9 (Kontinent)

Zeit der Probennahme

Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenen/Gaswasserstoffe in der Atmosphäre (ng/m³)

Meteorologische Parameter

Ort der Probennahme	Ort der Probennahme	Bräue	Länge	Nr.28	Nr.25	Nr.29	Nr.38	Nr.40	Nr.41	Nr.55	Nr.62	Nr.64	Nr.65	Nr.70	Nr.73	Nr.77	Nr.80	Nr.91	Nr.100	Nr.101	Luft Temp. °C	Druck hPa	Wind m/s	Windg. m/s
Datum	Uhrzeit	Anfang	Ende	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC	UTC

Probennahmeplan 1 (Kieler Förde und Buche)

24/10/90	14:00	13:00	15:00	Förde	54	20.0	10	6.0																
07/11/90	10:00	09:35	10:15	Lauchthum Kiel	54	28.0	10	13.0																
09/11/90	09:30	09:10	10:10	Förde	54	28.0	10	6.0																
09/11/90	10:30	09:10	10:10	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
09/12/90	09:00	08:05	09:45	Lauchthum Kiel	54	28.0	10	13.0																
13/12/90	11:00	10:05	12:00	F3 Altorf /Kieler Bucht	54	33.0	10	13.0																
13/12/90	15:00	14:00	15:45	F3 Altorf /Kieler Bucht	54	33.0	10	22.0																
19/12/90	10:15	09:20	11:05	Lauchthum Kiel	54	28.0	10	13.0																

Mittelwerte: südliche Ostsee (Landröhre)

15/01/91	16:40	13:55	15:30	F3 Altorf /Kieler Bucht	54	35.0	10	19.0																
23/01/91	10:50	10:05	11:40	Lauchthum Kiel	54	28.0	10	13.0																
07/02/91	11:30	09:40	10:20	Kieler Förde	54	20.0	10	1.0																

Mittelwerte: südliche Ostsee (Landröhre)

03/03/91	10:50	10:05	11:40	Lauchthum Kiel	54	28.0	10	15.0																
29/03/91	07:30	06:30	08:30	Lauchthum Kiel	54	28.0	10	15.0																
29/03/91	09:30	09:05	10:10	Kieler Förde	54	24.0	10	12.0																
29/03/91	10:40	10:15	11:10	Kieler Förde	54	22.0	10	6.0																

Mittelwerte: südliche Ostsee (Landröhre)

12/06/91	09:00	08:10	09:50	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
18/06/91	09:35	08:55	10:15	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
20/06/91	14:00	13:00	15:00	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
21/06/91	11:45	11:00	12:30	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																

Mittelwerte: südliche Ostsee (Landröhre)

08/07/91	11:10	10:00	12:20	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
06/08/91	09:55	09:00	10:50	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
07/08/91	11:00	09:00	13:20	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
09/08/91	10:10	09:00	11:20	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
26/08/91	12:30	11:10	14:30	Kieler Förde	54	20.0	10	6.0																
30/08/91	11:00	09:50	12:10		54	20.0	10	6.0																

Mittelwerte: südliche Ostsee (Landröhre)

16/07/91	08:45	08:00	09:30	Göteborg	57	40.0	11	52.0																
16/07/91	09:45	09:30	10:00	Göteborg	57	40.0	11	52.0																

Mittelwerte: Hafen Göteborg

17/07/91	08:30	07:15	09:45	Halbinsel Saro	57	30.0	11	56.0																
17/07/91	08:30	07:15	09:45	Halbinsel Saro	57	30.0	11	56.0																
17/07/91	10:17	09:15	11:20	Halbinsel Saro	57	30.0	11	56.0																
17/07/91	10:17	09:15	11:20	Halbinsel Saro	57	30.0	11	56.0																
17/07/91	12:32	11:40	13:25	Halbinsel Saro	57	30.0	11	56.0																
17/07/91	12:32	11:40	13:25	Halbinsel Saro	57	30.0	11	56.0																

Mittelwerte: Halbinsel Saro

05/05/92	07:42	07:00	08:25	Landliche Gegend in NW	51	8.0	6	20.0																
05/05/92	08:32	08:30	08:35	Landliche Gegend (NW)	51	8.0	6	20.0																
05/05/92	09:50	08:40	11:00	Landliche Gegend (NW)	51	8.0	6	20.0																
05/05/92	11:40	11:00	12:20	Landliche Gegend (NW)	51	8.0	6	20.0																

Mittelwerte: landliche Gegend (NW)

05/08/92	08:20	08:15	08:25	Industriegebiet	51	30.0	12	18.4																
05/08/92	09:27	08:45	10:10	Industriegebiet	51	30.0	12	18.4																
05/08/92	10:55	10:15	11:35	Industriegebiet	51	30.0	12	18.4																

Mittelwerte: Industriegebiet (Bitterfeld/Sachsen)

05/08/92	08:20	08:15	08:25	Industriegebiet	51	30.0	12	18.4																
05/08/92	09:27	08:45	10:10	Industriegebiet	51	30.0	12	18.4																
05/08/92	10:55	10:15	11:35	Industriegebiet	51	30.0	12	18.4																

Tabelle A1.1: Daten der Probennahmekampagnen 1 (Kieler Förde un Buche), 4 (schwedische Westküste) und 9 (Kontinent).

Zeit der Probennahme		Ort der Probennahme		Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre (ng/m³)										Meteorologische Parameter																	
Datum	Übertragungs- UTC	Breite	Länge	Nr.23	Nr.28	Nr.29	Nr.38	Nr.40	Nr.41	Nr.45	Nr.48	Nr.54	Nr.55	Nr.70	Nr.73	Nr.77	Nr.80	Nr.81	Luft	Feuchte	Druck	Wind- Richtung	Wind- geschw.	Salz	Massen- temp.	Luft	Massen- temp.				
25/03/91	19:06	17:34	20:39	57	10.2	1.0	101	98.4	10.8	125.0	1.47	1.35	1.19	207	22.1	22.1	0.81	12	12	3.3	81.7	1031.8	322.7	6.2	7.3	3.1	0.2 m/s	7.3	3.1		
26/03/91	18:41	18:41	19:16	57	21.8	1.0	130	85.0	13.0	18.0	1.40	3.00	0.48	124	22.3	22.3	0.81	12	12	3.6	83.6	1029.1	352.5	8.1	7.3	3.2	0.7 m/s	7.3	3.2		
26/03/91	18:31	17:44	19:16	57	21.8	1.0	99	84.0	11.3	28.0	1.40	1.99	0.48	124	22.3	22.3	0.81	12	12	3.8	75.6	1027.4	10.1	7.8	7.3	3.2	0.8 m/s	7.3	3.2		
Mittelwerte: Mittlere Ostsee																															
27/03/91	19:11	14:04	16:18	59	26.4	1.4	129	115.3	14.9	149.0	2.07	12.9	1.71	141	24.1	24.1	3.25	7.4	13	3.3	66.9	1027.1	89.2	8.6	6.6	1.4	1.9 m/s	6.6	1.4		
27/03/91	22:09	21:26	22:48	59	34.1	1.6	133	137.0	13.4	151.0	2.71	16.3	1.45	154	26.9	26.9	5.5	5.5	27	-1.2	69.9	1027.3	116.6	3.6	6.2	1.1	2.3 m/s	6.2	1.1		
27/03/91	09:44	08:57	10:47	58	15.1	1.5	156	127.6	10.8	281.0	1.30	14.6	1.20	130	24.2	24.2	3.06	3.4	26	-1.9	65.6	1027.1	257.5	8.7	6.3	0.9	4.2 m/s	6.3	0.9		
28/03/91	09:44	08:57	10:47	58	15.1	1.9	156	127.6	10.8	281.0	1.30	14.6	1.20	130	24.2	24.2	3.30	3.4	26	3.0	76.7	1030.3	327.0	8.6	6.6	1.8	1.2 m/s	6.6	1.8		
28/03/91	11:07	09:17	12:37	54	23.5	2.0	6.8												22												
Mittelwerte: Nord-Ostsee																															
04/04/91	13:08	11:40	14:30	54	20.1	1.0	6.0	2.9	73.7	9.2	138.6	1.21	2.0	1.57	1.10	5.6	1.6	13.7	1.41	1.6											
Mittelwerte: Kiel																															
04/04/91	22:46	21:51	23:41	55	25.6	1.0	98.6	2.6	150	72.8	12.2	131.8	1.26	1.96	1.76	263	1.4	26.8	2.3	2.3											
05/04/91	04:26	04:11	04:41	58	13.6	1.1	130	100.0	11.9	272.0	2.08	2.34	1.27	178	32.5	32.5	2.49	11	11	6.3	93.1	998.2	136.0	7.0	16.8	4.9	1.4 m/s	16.8	4.9		
05/04/91	08:16	05:06	07:26	57	29.4	1.4	137.3	1.4	152	120.0	13.8	233.7	1.43	3.4	1.85	1.77	297	3.4	20.4	2.16	2.16										
05/04/91	08:16	05:06	07:26	57	29.4	1.6	137.3	1.6	152	120.0	13.8	233.7	1.63	3.6	1.85	1.77	297	3.6	20.6	2.16	2.16										
05/04/91	07:39	06:56	08:21	56	4.3	1.9	183	168.0	12.9	146.0	1.62	3.4	2.32	1.51	1.56	362	2.9	23.3	1.74	1.74											
Mittelwerte: Kattegatt, Skagerrak																															
06/04/91	12:09	10:31	13:46	55	25.6	1.0	98.6	2.6	150	72.8	12.2	131.8	1.26	1.96	1.76	263	1.4	26.8	2.3	2.3											
06/04/91	14:31	14:01	15:01	58	3.4	1.0	149	84.7	11.9	272.0	2.08	2.34	1.27	178	32.5	32.5	2.49	11	11	6.3	93.1	998.2	136.0	7.0	16.8	4.9	1.4 m/s	16.8	4.9		
06/04/91	17:14	16:26	18:01	58	1.9	1.8	112	71.2	11.5	34.7	1.61	1.8	1.86	0.91	136	1.4	22.9	1.42	1.42												
06/04/91	18:36	19:16		58	1.9	1.9	144	80.6	13.1	31.7	1.38	1.8	1.86	0.91	136	1.4	22.9	1.42	1.42												
06/04/91	20:01	19:16	20:46	57	55.9	8	159	84.0	10.6	26.3	0.65	3.0	2.22	1.26	154	0.4	22.0	1.76	1.76												
06/04/91	22:31	21:46	23:16	57	41.8	8	164	105.0	13.8	44.8	2.06	3.0	2.22	1.26	154	0.4	22.0	1.76	1.76												
Mittelwerte: Norwegische Rinn																															
07/04/91	09:44	09:16	10:11	57	47.9	5	134	89.7	12.7	42.8	1.6	2.4	2.2	1.1	150	1.0	25.9	1.5	1.5												
07/04/91	11:31	10:11		58	9.2	2	149	84.7	14.4	65.1	1.76	0.50	0.10	169	0.9	19.9	2.9	19.9	1.9												
07/04/91	15:11	14:11		58	8.2	2	153	74.7	12.2	31.8	1.62	2.02	0.22	166	0.6	24.0	2.49	2.49	2.49												
07/04/91	18:01	17:01		58	19.1	1	145	87.1	12.5	23.9	1.67	2.19	0.22	164	0.6	24.0	2.49	2.49	2.49												
07/04/91	20:01	19:01		58	11.0	0	152	63.0	14.6	31.4	2.07	2.15	0.02	163	0.4	23.0	2.75	2.75	2.75												
08/04/91	11:36	10:26	12:46	57	50.1	1	106	76.7	13.9	30.0	1.95	2.08	0.02	153	0.4	23.0	2.69	2.69	2.69												
08/04/91	17:06	16:41	17:31	57	9.5	2	148	71.8	10.2	18.8	1.43	1.90	0.23	153	1.7	23.5	2.69	2.69	2.69												
09/04/91	11:06	10:26	11:46	55	10.3	5	161	86.6	12.9	58.1	1.72	2.11	1.61	166	0.4	20.6	2.41	2.41	2.41												
09/04/91	13:31	12:06	14:56	54	57.6	5	166	170.8	13.9	70.6	1.92	2.14	1.61	166	0.4	20.6	2.41	2.41	2.41												
Mittelwerte: Zentrale Nordsee																															
09/04/91	16:01	14:56	17:06	54	44.6	6	130	105.5	14.1	62.3	2.19	1.9	2.19	1.17	1.6	23.3	1.79	1.79													
09/04/91	18:16	17:06	19:26	54	31.7	7	126	112.6	14.4	92	2.36	4.5	2.49	1.60	1.95	2.4	24.6	1.79	1.79												
09/04/91	20:46	19:31	21:26	54	19.3	7	102	101.6	13.7	75.7	2.66	4.4	2.58	1.38	1.87	1.3	23.9	1.68	1.68												
Mittelwerte: Südliche Nordsee (Wind - SW)																															
10/04/91	13:04	11:46	14:21	54	14.9	7	120	106.6	14.1	78.1	2.4	3.6	2.4	1.3	1.85	1.8	23.9	1.7	1.7												
10/04/91	15:54	15:26	16:21	54	14.9	7	211	302.2	11.7	280.1	2.78	2.17	2.44	444	0.7	13.9	4.6	4.6	4.6												
Mittelwerte: Südliche Nordsee (Wind - SO)																															
10/04/91	22:59	21:47	00:16	53	56.4	8	251	386.1	11.2	369.9	2.4	2.0	2.4	538	0.7	11.6	4.6	4.6	4.6												
11/04/91	01:21	00:16		53	56.4	8	251	386.1	11.2	369.9	2.4	2.0	2.4	538	0.7	11.6	4.6	4.6	4.6												
11/04/91	03:21	02:21		53	50.6	8	205	300.0	13.6	189.9	1.94	0.05	1.56	423	5.6	21.2	5.78	75.4	75.4												
11/04/91	05:21	04:21		53	52.0	9	4.8	7.2	33.5	37.0	38.9	34.9	5.26	393	13.1	28.3	22.71	31.7	31.7												
11/04/91	05:31	04:26	06:36	53	51.2	9	18.2	9.0	27.5	20.2	24.3	10.9	3.90	1.97	52.5	11.2	21.9	39.20	31.7												
11/04/91	08:06	07:26	08:46	53	53.9	9	9.2	7.0	228	232.0	15.0	228.5	2.21	1.81	424	13.1	19.4	21.73	21.73												
Mittelwerte: Ethelundung																															
11/04/91	10:26	09:11	11:41	54	15.7	9	37.5	3.6	212	298.0	28.2	175.5	2.02	2.8	462	4.9	16.7	6.93	6.93												
11/04/91	13:01	11:46	14:16	54	15.7	9	37.5	3.6	212	298.0	28.2	175.5	2.02	2.8	462	4.9	16.7	6.93	6.93												
Mittelwerte: Nord-Ostsee-Kanal																															
11/04/91	13:01	11:46	14:16	54	15.7	9	37.5	3.6	212	298.0	28.2	175.5	2.02	2.8	462	4.9	16.7	6.93	6.93												

Datum	Ort der Probephase		Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre (ng/m3)																	Meteorologische Parameter					
	Überstufung UTC	Ende UTC	Breite °	Länge °	Nr.29 ng/m3	Nr.38 ng/m3	Nr.40 ng/m3	Nr.41 ng/m3	Nr.55 ng/m3	Nr.62 ng/m3	Nr.64 ng/m3	Nr.65 ng/m3	Nr.73 ng/m3	Nr.70 ng/m3	Nr.77 ng/m3	Nr.80 ng/m3	Nr.90 ng/m3	Nr.91 ng/m3	Nr.100 ng/m3	Nr.101 ng/m3	Luft Feuchtestdr. °C hPa	Windgesch. m/s			
24/06/91	10:15	09:00	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	54,0	9,8	3,5	1,50	1,78	0,54	79,5	11,4	0,5	2,5	22,3	6,5	12,6	71,9	354,8	5,2		
24/06/91	15:00	14:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	87,3	11,2	3,2	0,72	0,55	113,5	12,8	0,7	0,7	20,5	20,5	14,4	93,7	219,2	8,9			
24/06/91	08:00	07:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	37,8	5,5	104,4	3,7	0,37	0,46	124,4	8,7	4,1	0,7	8,4	29,6	12,1	91,5	226,2	11,1		
24/06/91	11:45	11:00	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	47,8	4,4	5,2	0,43	0,38	0,46	90,8	2,7	2,7	2,7	8,4	29,6	12,1	91,5	226,2	11,1		
24/06/91	12:45	12:00	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	37,8	4,7	10,5	0,43	0,38	0,46	90,8	2,7	2,7	2,7	8,4	29,6	12,1	91,5	226,2	11,1		
24/06/91	16:30	15:30	54	50,0	8	18,0	Himmel	32,2	6,7	153,2	0,39	0,36	0,41	94,0	3,3	1,6	1,6	11,7	15,7	13,0	87,6	262,5	3,8		
24/06/91	15:15	15:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	39,0	0,29	0,29	0,59	0,36	0,60	79,7	2,4	0,9	0,9	14,4	6,2	13,7	93,7	277,4	7,8		
24/06/91	17:00	16:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	47,8	7,8	70,2	0,59	0,56	0,60	79,7	2,4	0,9	0,9	14,4	6,2	13,7	93,7	277,4	7,8		
Mittelwerte: Syt (Nordseeküste, Juni '91)																									
14/07/91	10:45	09:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	42,8	10,5	98,6	0,74	19,4	0,54	148,8	15,2	0,2	3,6	18,6	4,7	1,4	24,5	89,7	351,3	4,8	
14/07/91	13:00	11:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	208,5	14,3	31,3	2,64	3,7	3,12	0,59	38,1	0,7	6,3	13,7	31,3	1,3	0,3	25,7	58,7	0,9	
14/07/91	10:30	09:30	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	59,1	12,0	128,1	4,38	21,5	2,09	1,01	116,7	47,6	1,0	0,7	13,7	31,3	1,3	0,3	25,7	58,7	0,9
14/07/91	12:00	11:00	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	59,1	10,8	191,4	3,19	5,01	0,71	149,7	15,4	1,2	1,2	24,9	1,0	0,5	19,8	82,3	243,8	3,7	
14/07/91	10:15	09:00	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	44,2	7,4	8,0	0,64	0,64	0,71	70,1	14,2	0,2	0,2	24,9	1,0	0,5	19,8	82,3	243,8	3,7	
14/07/91	10:30	10:00	55	2,0	8	27,0	Basaltbogen	25,9	7,0	10,2	0,84	1,49	74,1	16,2	0,2	0,2	1,2	24,9	1,0	0,5	19,8	82,3	243,8	3,7	
14/07/91	10:30	09:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	17,7	15,8	11,7	0,51	3,6	6,03	2,23	72,0	0,3	0,3	16,2	1,2	1,2	25,9	51,2	101,2	5,5	
Mittelwerte: Syt (Nordseeküste, Juli '91)																									
05/08/91	10:00	09:00	55	2,0	8	27,0	Nordostsee	45,7	10,6	65,0	1,7	11,6	3,7	1,1	113,2	24,1	0,4	2,9	16,2	28,1	2,6	0,9	22,1	78,1	7,0
05/08/91	11:30	11:00	55	2,0	8	27,0	Nordostsee	46,7	9,7	34,5	1,08	34,8	3,68	1,97	110,5	36,5	0,5	5,4	29,1	20,5	20,5	85,9	317,0	5,7	
05/08/91	08:45	07:30	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	20,1	125,0	1,03	3,1	3,80	1,28	103,6	41,8	0,8	0,8	13,4	0,6	10,9	92,0	517,9	8,2		
14/08/91	09:45	09:30	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	68,4	8,8	14,1	1,01	24,3	2,26	58,0	15,6	1,6	1,6	21,4	0,4	18,2	57,6	249,3	8,2		
14/08/91	11:00	10:00	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	68,4	8,8	14,1	1,01	24,3	2,26	58,0	15,6	1,6	1,6	21,4	0,4	18,2	57,6	249,3	8,2		
14/08/91	11:15	10:00	55	2,0	8	27,0	Nordostsee	22,4	5,9	8,9	0,70	19,5	0,94	44,2	10,2	0,2	0,2	2,8	2,8	20,4	53,0	194,3	4,4		
15/08/91	13:30	12:00	55	2,0	8	27,0	Nordostsee	24,4	8,3	10,5	0,77	64,1	1,58	63,1	17,8	0,2	1,5	5,6	9,7	20,0	60,9	212,6	4,8		
26/08/91	09:30	08:30	55	2,0	8	27,0	Schneeneubelt	33,0	9,3	4,7	1,67	64,1	1,01	45,5	17,6	0,3	0,3	17,1	76,9	284,3	17,1	76,9	284,3	3,3	
26/08/91	11:15	10:30	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	34,9	9,1	3,7	2,32	3,9	2,06	93,2	20,8	0,4	0,4	17,4	73,3	293,0	17,4	73,3	293,0	4,8	
26/08/91	12:30	12:00	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	54,7	8,3	1,31	1,09	0,49	74,0	13,4	0,2	0,2	0,2	17,3	72,2	294,1	17,3	72,2	294,1	6,1	
Mittelwerte: Syt (Nordseeküste, August '91)																									
28/04/92	17:44	16:54	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	72,7	10,5	67,0	0,42	8,9	2,09	0,63	157,9	21,2	0,2	1,0	9,8	10,9	7,9	8,5	93,0	50,0	2,4
05/05/92	14:27	13:35	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	160,0	7,7	112,2	0,92	2,29	2,45	168,4	20,5	0,9	0,9	21,1	3,4	1,7	11,5	85,0	217,0	3,5	
Mittelwerte: Syt (Nordseeküste, April '92)																									
11/05/92	17:19	16:28	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	71,1	9,0	11,4	0,99	4,7	1,34	0,50	86,2	8,8	0,5	5,7	4,2	1,0	8,9	76,0	285,0	6,0	
17/05/92	12:47	11:54	55	2,0	8	22,0	Basaltbogen	53,9	7,9	8,0	0,81	4,4	2,01	0,20	60,0	18,1	0,5	0,5	5,7	4,2	1,0	11,8	96,6	325,0	7,2
24/05/92	18:04	17:32	54	55,0	8	18,0	Hesterland	128,8	7,9	30,1	0,72	7,0	0,56	111,2	16,7	0,7	0,7	10,0	5,5	19,0	58,0	80,0	6,5		
31/05/92	10:59	10:29	55	2,0	8	24,0	List	73,4	10,2	19,8	1,50	3,23	0,68	93,1	36,5	1,3	0,8	21,6	5,5	21,6	46,0	80,0	5,9		
Mittelwerte: Syt (Nordseeküste, Mai '92)																									
07/06/92	18:16	17:54	54	55,0	8	18,0	Hesterland	75,7	6,1	18,7	1,08	8,8	3,90	1,54	110,8	70,4	0,5	1,2	7,9	4,0	21,0	56,0	90,0	7,8	
14/06/92	18:03	17:34	54	55,0	8	18,0	Hesterland	78,3	22,0	37,2	0,85	8,8	3,90	1,54	110,8	70,4	6,6	0,9	13,3	5,5	17,0	98,4	235,0	6,8	
Mittelwerte: Syt (Nordseeküste, Juni '92)																									
21/07/92	18:12	17:25	54	55,0	8	18,0	Hesterland	77,0	14,1	27,9	1,0	8,8	3,9	1,5	99,5	44,6	3,5	1,1	13,3	6,7	4,0	19,0	77,2	7,3	
28/07/92	16:01	15:14	54	55,0	8	18,0	Hesterland	39,1	18,4	46,0	2,32	4,14	2,58	51,4	54,3	4,6	2,9	2,8	7,9	4,0	21,0	56,0	90,0	7,8	
Mittelwerte: Syt (Nordseeküste, Juli '92)																									
25/07/92	10:59	10:29	55	2,0	8	24,0	Schneeneubelt	72,7	10,5	67,0	0,42	8,9	2,09	0,63	157,9	21,2	0,2	1,0	9,8	10,9	7,9	8,5	93,0	50,0	2,4

Tab. A3.3: Daten der Probennahmekampagnen 3 (Sylt, Nordseeküste).

Probekampagnen 5 (Arktischer Ozean), 7 (Förde-Experiment), 8 (Ostsee)

Zeit der Probekampagne		Ort der Probekampagne		Länge		Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre (ng/m ³)										Meteorologische Parameter			
Datum	Ursprungszeit UTC	Ende UTC	Beginn UTC	Ende UTC	Beginn UTC	Nr.28	Nr.40	Nr.41	Nr.68	Nr.70	Nr.73	Nr.77	Nr.81	Luft Temp. °C	Feuchte Druck %	Wind. m/s	Kinde. m/s	Hessertiv. °C	
Probekampagnen 5 (Arktischer Ozean - Nordpolüberquerung des schwedischen Eisbrechers Oden - August-September 1991)																			
04/08/91	21:28	20:15	22:42	78	38.7	4	48.6	41.8	11.9	69.7	2.14	3.10	0.85	0.39	33.7	0.41	10.9	0.63	3.0
05/08/91	11:28	10:20	12:33	78	13.9	15	37.6	37.8	15.1	1.70	0.39	0.41	39.6	0.72	8.0	80.0	1016.4	160.0	5.0
14/08/91	11:08	10:54	12:33	78	13.9	15	37.6	37.8	15.1	1.70	0.39	0.41	39.6	0.72	8.0	80.0	1016.4	160.0	5.0
20/08/91	20:17	18:54	21:40	83	34.2	27	48.9	48.3	9.4	1.4	2.48	0.41	39.6	0.72	8.0	80.0	1016.4	160.0	5.0
24/08/91	12:42	10:13	18:10	85	4.3	42	17.6	45.3	9.4	8.3	2.12	2.84	0.14	0.15	49.4	0.47	3.9	0.15	-0.2
26/08/91	13:55	11:01	17:01	85	4.3	52	45.3	21.0	7.0	0.9	1.24	0.88	0.08	0.15	21.5	0.22	9.3	-0.4	-0.4
29/08/91	08:08	04:35	07:21	87	18.3	64	23.5	41.0	11.4	0.7	2.01	2.85	1.08	0.38	155.8	0.47	9.3	-0.4	-2.4
30/08/91	07:42	03:35	07:01	87	18.2	64	23.2	41.0	11.4	0.7	2.01	2.85	1.08	0.38	155.8	0.47	9.3	-0.4	-2.4
31/08/91	07:42	03:35	07:01	87	18.2	64	23.2	41.0	11.4	0.7	2.01	2.85	1.08	0.38	155.8	0.47	9.3	-0.4	-2.4
01/09/91	11:45	10:37	13:02	88	15.4	118	37.0	42.1	15.1	2.4	2.67	1.84	0.42	0.15	4.2	0.54	25.5	0.15	-1.0
02/09/91	13:18	11:08	14:07	88	15.4	118	37.0	42.1	15.1	2.4	2.67	1.84	0.42	0.15	4.2	0.54	25.5	0.15	-1.0
09/09/91	23:02	21:55	24:27	88	16.5	9	22.0	31.0	10.5	0.7	1.58	0.71	0.41	0.11	21.8	0.25	6.4	0.68	-0.1
11/09/91	19:34	18:10	20:38	88	45.0	10	6.4	23.7	4.6	27.4	0.57	1.70	0.41	0.11	28.8	0.20	10.1	0.08	-0.9
13/09/91	21:06	19:44	22:32	85	58.9	10	-1.5	56.5	13.1	15.7	2.29	1.68	0.41	0.11	59.7	0.52	19.0	0.08	-1.8
16/09/91	19:42	18:41	20:39	85	17.7	-14	-8.0	41.4	10.0	1.8	2.13	1.22	0.29	0.11	78.5	0.51	15.8	-0.2	-3.4
18/09/91	19:42	18:41	20:39	85	4.5	-15	-5.1	48.4	8.0	6.2	4.42	0.29	0.29	0.11	78.5	0.51	15.8	-0.2	-3.4
21/09/91	18:51	18:51	18:51	84	36.7	-6	-1.2	51.8	12.9	3.3	2.89	0.41	0.41	0.11	10.6	0.82	15.9	0.08	-1.2
21/09/91	21:08	20:01	22:00	84	36.6	-5	-39.0	39.7	14.5	18.7	2.47	0.41	0.41	0.11	33.4	0.45	24.5	0.11	-1.8
26/09/91	10:26	06:27	11:26	83	35.3	4	21.4	39.7	14.5	18.7	2.47	0.41	0.41	0.11	33.4	0.45	24.5	0.11	-1.8
26/09/91	12:20	10:52	13:49	83	17.4	8	12.7	76.8	15.1	6.9	3.01	2.69	1.91	0.46	70.6	0.81	25.2	0.11	-3.4
Mittelwerte: Arktischer Ozean						44.1	11.1	12.1	2.2	2.9	1.5	0.4	46.2	0.4	18.0	0.3			
Probekampagnen 7 (Förde-Experiment - FS Allor-Saarsee Nr.28 - Fördeküste Leuchtturm Bülk)																			
25/03/92	08:07	07:15	09:00	54	20.0	14	15.0	153.0	18.3	100.6	3.03	4.93	2.64	1.37	166.2	0.39	27.2	2.25	3.5
26/03/92	15:02	13:35	15:05	54	41.0	14	12.0	76.6	13.3	48.2	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
26/03/92	06:17	06:15	06:20	54	58.0	13	17.0	293.1	7.4	139.4	1.88	1.37	1.58	273.6	0.38	29.4	3.18	3.4	
26/03/92	08:15	07:30	09:00	54	57.0	13	19.0	161.0	13.9	114.7	1.83	61.21	1.90	1.35	384.9	0.38	29.4	3.18	3.4
26/03/92	16:10	15:10	17:10	54	50.0	13	23.0	184.2	18.2	194.8	2.25	2.58	1.69	349.1	0.38	29.4	3.18	3.4	
27/03/92	05:50	05:28	06:20	54	35.0	10	35.0	154.6	12.8	202.1	2.25	2.58	1.69	349.1	0.38	29.4	3.18	3.4	
Mittelwerte: FS Allor						189.2	11.9	133.4	5.5	33.1	2.2	1.5	239.0	0.4	24.4	3.1	23.8		
23/03/92	08:20	08:20	08:25	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
23/03/92	12:37	12:35	12:40	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
24/03/92	07:42	07:40	07:45	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
24/03/92	08:42	08:40	08:45	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
25/03/92	11:12	11:10	11:15	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
25/03/92	11:30	11:28	11:35	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
25/03/92	11:50	11:45	11:55	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
25/03/92	12:12	12:10	12:15	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
25/03/92	12:52	12:30	13:14	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
26/03/92	08:35	08:30	08:40	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
26/03/92	08:47	08:45	08:50	54	27.0	10	10.8	136.3	15.0	59.0	2.47	3.05	2.25	207.0	0.70	49.7	1.43	5.9	
Mittelwerte: Leuchtturm Bülk						177.8	11.1	104.9	3.1	2.9	4.4	268.3	3.5	32.4	1.6				
Probekampagnen 8 (Ostsee - FS Allor-Saarsee Nr.32)																			
30/06/92	11:39	11:00	12:19	54	25.0	10	13.0	18.7	3.5	13.5	0.47	8.38	3.39	1.63	127.9	6.25	8.6	5.04	27.1
30/06/92	13:15	13:13	13:18	54	32.0	10	10.0	4.8	54.0	0.47	8.38	3.39	1.63	127.9	6.25	8.6	5.04	27.1	
30/06/92	14:25	14:09	14:41	54	32.0	10	14.0	70.4	9.9	55.5	0.47	8.38	3.39	1.63	127.9	6.25	8.6	5.04	27.1
01/07/92	11:26	10:02	12:50	54	36.0	10	90.0	126.6	12.0	92.2	1.24	1.48	2.85	274.6	13.90	28.0	3.18	19.8	
01/07/92	16:51	16:49	16:54	54	23.0	11	80.0	126.6	12.0	92.2	1.24	1.48	2.85	274.6	13.90	28.0	3.18	19.8	
01/07/92	17:08	17:06	17:11	54	21.0	11	52.0	84.7	9.1	41.6	4.10	3.84	4.68	1.08	152.4	0.66	42.4	1.72	21.6
03/07/92	11:37	10:21	12:51	55	28.0	16	0.0	69.0	7.2	37.3	1.91	1.70	0.79	49.0	0.46	21.5	1.23	2.2	
03/07/92	13:28	13:20	13:25	55	33.0	16	0.0	69.0	7.2	37.3	1.91	1.70	0.79	49.0	0.46	21.5	1.23	2.2	
03/07/92	10:15	10:15	10:16	57	18.0	20	4.0	36.5	4.1	2.7	3.14	3.57	0.67	51.9	0.46	19.6	1.00	16.2	
04/07/92	10:37	10:30	10:26	57	18.0	20	4.0	36.5	4.1	2.7	3.14	3.57	0.67	51.9	0.46	19.6	1.00	16.2	
04/07/92	11:08	11:08	11:09	57	17.0	20	4.0	36.5	4.1	2.7	3.14	3.57	0.67	51.9	0.46	19.6	1.00	16.2	
04/07/92	11:35	11:35	12:19	57	17.0	20	4.0	36.5	4.1	2.7	3.14	3.57	0.67	51.9	0.46	19.6	1.00	16.2	
04/07/92	12:10	11:09	13:11	57	17.0	20	4.0	36.5	4.1	2.7	3.14	3.57	0.67	51.9	0.46	19.6	1.00	16.2	
04/07/92	12:28	10:32	14:24	55	21.0	15	30.0	65.1	4.1	21.9	2.32	2.32	1.06	47.8	0.71	11.8	1.70	17.9	
04/07/92	11:22	10:40	12:04	55	21.0	15	80.0	69.9	7.7	5.8	0.84	1.18	1.06	47.8	0.71	11.8	1.70	17.9	
04/07/92	14:25	14:19	14:32	55	17.0	15	0.0	41.1	3.8	6.4	3.85	1.18	1.06	47.8	0.71	11.8	1.70	17.9	
06/07/92	15:25	15:23	15:28	55	17.0	14	34.0							30.2				17.2	
Mittelwerte: Ostsee						58.7	6.8	27.2	1.7	4.2	2.0	1.5	98.5	3.6	18.9	6.2	9.5		0.1

Tab. A3.4: Daten der Probekampagnen 5 (Arktischer Ozean), 7 (Förde-Experiment) und 8 (Ostsee '92).

Probennahmekampagne 6 (Nordsee-Experiment (NOSE) - 16.- 26.9.1991 - FS Alkor, FS Belgica, Forschungsplattform Nordsee)

Zeit der Probenahme		Ort der Probenahme				Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre (ng/m3)															Meteorologische Parameter																			
Datum	Uhrzeit UTC	Ende UTC	Nose Nr.	Breite	Länge	Nr.29 ng/m3	Nr.38 ng/m3	Nr.40 ng/m3	Nr.41 ng/m3	Nr.65 ng/m3	Nr.62 ng/m3	Nr.64 ng/m3	Nr.65 ng/m3	Nr.70 ng/m3	Nr.73 ng/m3	Nr.48 ng/m3	Nr.53 ng/m3	Nr.77 ng/m3	Nr.80 ng/m3	Nr.91 ng/m3	Nr.100 ng/m3	Nr.101 ng/m3	Luft °C	Feuchte %	Druck hPa	Windr. m/s	Windg. m/s	Sal psu	Wasser °C	Mischungs- höhe m	tl-tw °C	Regen vor Probe Menge(Dauer)	Luft- masse							
FS Alkor																																								
16/09/91	13:15	19:30	23:30	3	54	51.3	3	31.6	47.3	8.9	165.5	1.58	1.4	2.23	1.53	145.3	0.2	27.3	0.6	0.7	1.6	4.5	1.3	0.4	18.6	83.0	1005.2	254.4	14.5	34.52	16.45	600	2.1	5.6mm (9h)	mS					
17/09/91	21:30	12:00	14:30	4	55	33.6	2	13.7	36.0	9.4	22.3	1.22	1.8	1.66	0.73	88.8	0.2	26.3	0.3	3.0	7.2	0.5	1.3	15.5	73.9	1010.9	281.7	15.5	34.36	15.40	700	0.1		mSp						
17/09/91	21:30	19:30	23:30	5	55	40.2	2	10.0	25.3	9.7	41.3	1.40	1.4	2.36	0.83	97.6	0.2	33.4	0.5	0.6	0.7	0.4	1.8	0.4	15.3	81.4	1015.2	221.6	6.3	34.61	15.66	400	-0.4		mPs					
18/09/91	08:30	07:30	09:30	6	55	15.7	2	31.5	38.5	9.0	20.2	1.80	1.4	2.12	0.68	103.9	0.4	12.2	0.4	1.3	3.7	18.6	1.7	0.4	15.6	85.2	1012.0	220.6	10.6	34.38	15.78	400	-0.1		xPs					
18/09/91	15:30	14:30	16:30	7	55	15.8	2	31.3	29.7	6.6	3.1	1.04	1.7	1.06	0.49	46.4	0.2	16.0	0.3	3.7	31.8	0.5			15.1	70.8	1014.7	270.0	10.7	34.34	15.67	600	-0.5	0.2mm (3h)	xPs					
18/09/91	20:30	19:30	21:30	8	55	29.1	2	22.6	40.0	8.3	3.2	1.39	3.3	1.82	0.91	51.9	0.4	23.8	0.8	4.4		1.0			15.2	71.1	1015.7	260.3	10.1	34.37	15.40	900	-0.2		xA					
19/09/91	04:30	03:30	06:10	9	55	30.7	2	12.8	37.5	9.1	7.8	1.04	1.4	1.55	0.74	55.4	0.4	17.5	0.4	3.0	11.0	1.4	0.7		13.7	69.9	1014.9	260.4	10.8	34.52	15.40	850	-1.7		xA					
19/09/91	15:45	14:00	17:30	10	55	24.8	2	14.8	36.3	11.1	11.1	1.90	1.4	2.07	0.68	117.0	0.2	25.9	0.4	11.8		0.7			14.4	69.1	1013.7	256.3	11.3	34.38	15.35	800	-0.9		xA					
19/09/91	20:15	20:00	20:30	11	55	19.9	2	2.7	45.8	5.2	10.6	1.42	2.4	2.50	1.27	54.1	0.5	34.8	1.8						14.7	72.4	1014.2	265.5	9.2	34.29	15.20	800	-0.5		mA					
20/09/91	06:45	05:30	08:00	12	55	6.4	2	17.9	29.4	9.0	41.7	1.47	1.5	2.42	0.56	61.8	0.4	26.3	0.6			4.5	0.8	0.8	14.4	73.8	1015.7	286.4	5.0	34.31	15.60	700	-1.2		mA					
20/09/91	13:10	11:10	15:10	13	54	55.4	2	44.3	20.1	7.1	58.2	1.45	1.3	2.30	0.50	71.8	0.4	26.3	0.4	1.2	8.9	0.9			15.2	73.6	1016.6	253.8	3.6	34.43	16.44	400	-1.3		mPs					
20/09/91	20:45	19:30	22:00	14	54	41.4	3	15.7	78.1	12.0	135.1	2.42	1.5	3.00	2.05	158.9	1.3	38.9	0.6	2.2	16.5	2.2	1.1		15.0	74.1	1017.0	186.7	4.6	34.52	16.24	400	-1.2		mPs					
21/09/91	05:40	05:30	09:50	15	54	35.8	3	59.5	84.1	2.5	28.1	1.16	7.6	2.26		69.9	0.9	41.4	5.9						15.3	68.6	1014.2	189.8	7.6	34.44	16.48	800	-0.9		xPs					
21/09/91	13:00	11:30	14:30	16	54	29.1	4	1.8	93.0	10.0	113.9	2.19	2.4	2.64	1.41	175.0	0.2	35.8	5.7	1.8	1.5	2.3	37.5	1.9	0.7	16.5	71.4	1009.4	171.8	12.0	34.38	16.55	300	-0.1		xS				
21/09/91	21:00	21:00	21:00	17	54	41.2	3	17.3	44.5	9.4	154.9	1.49	2.8	1.73	1.30	210.0	4.6	32.0	5.4	4.6	1.1	3.5	67.8	4.4	1.0	16.7	83.7	995.5	211.5	13.2	34.47	16.15	300	0.5		mS				
22/09/91	14:12	12:10	16:15	18	55	5.3	2	37.6	30.0	10.4	37.0	2.46	1.5	2.46	0.61	66.9	0.4	34.2	0.5	1.1	11.9	1.4	0.8		14.3	60.4	999.4	253.8	14.2	34.31	15.81	1100	-1.5	4.1mm (6h)	cSp					
22/09/91	19:52	17:30	22:15	19	55	5.8	2	30.2	60.2	11.0	35.9	2.23	1.9	2.52	1.41	64.3	0.4	29.5	0.8	1.0	13.0	1.1	0.3	14.4	62.8	999.2	240.9	16.4	34.26	15.60	1200	-1.2		cSp						
23/09/91	06:45	05:30	08:00	20	55	2.9	2	6.1	47.0	8.3	12.1	1.18	1.5	1.05	0.54	58.2	0.1	16.1	0.9			8.0	0.8	1.6	12.2	63.4	1002.4	174.5	12.8	34.23	15.12	1100	-2.9	14.6mm (1.5h)	cP					
23/09/91	13:45	12:00	15:30	21	55	5.5	2	35.2	89.0	10.5	74.7	1.54	2.1	1.42	1.85	96.4	0.4	18.5	0.8	1.3	14.6	1.3			14.0	71.7	1002.7	240.4	11.7	34.27	15.40	700	-1.4		xPs					
23/09/91	20:45	18:15	21:50	22	55	2.9	2	24.4	73.7	9.8	206.4	1.88	1.1	3.75	2.98	173.0	0.7	23.8	1.5	2.7	25.6	2.4	0.5		15.7	90.6	997.5	215.0	14.4	34.25	15.40	500	0.3		mSo					
23/09/91	00:15	22:00	02:30	23	54	99.0	2	19.6	21.2	6.1	136.5	1.37	1.1	2.07	1.39	88.3	0.4	17.1	0.2	2.2	16.9	1.1	0.5		17.0	89.9	994.2	218.6	18.1	34.24	15.38	500	1.6	1.2mm (6h)	mS					
24/09/91	14:00	11:30	16:30	24	55	11.3	1	58.8	38.4	8.3	61.8	1.57	1.6	2.38	1.28	78.9	0.4	21.8	0.6	1.2	7.6	0.9	0.2	15.2	66.6	994.3	231.5	18.5	34.21	14.86	1250	0.3	0.4mm (2h)	xSp						
24/09/91	18:55	17:30	20:20	25	55	7.4	1	44.3	63.5	10.0	63.1	1.40	2.1	1.81	1.22	63.1	0.3	21.3	0.8			5.1	0.7	0.9	14.7	68.1	996.6	241.1	16.6	34.20	14.53	1100	0.2		xA					
25/09/91	07:02	05:20	08:45	26	55	10.6	1	10.8	113.8	14.9	194.7	2.35	3.6	2.89	5.32	147.3	0.6	20.7	0.9	1.6	29.2	4.4	1.3	13.0	71.7	1000.3	226.0	6.0	34.29	14.45	600	-1.4		xA						
26/09/91	08:00	06:45	09:15	27	54	8.7	7	42.6	38.3	10.9	137.0	2.00	1.4	2.46	0.90	123.1	0.2	29.4	1.6						0.5	1.0	12.8	1.2	0.5	14.5	92.7	999.1	51.9	9.7	31.98	16.73	700	-2.2	1.6mm (12h)	mPs
Mittelwerte: FS Alkor						50.5	9.1	71.1	1.6	2.0	2.2	1.3	97.3	0.6	26.0	2.4	2.4	1.0	2.1	17.9	1.7	0.7	15.06	74.2	1006.8		11.3	34.3	15.6	700	-0.6									
FS Belgica																																								
16/09/91	20:40	19:37	21:43	3	55	58.6	4	48.8	44.5	15.4	18.8	6.23	2.2	2.24	0.81	69.8	0.4	39.0				0.4	0.1	15.8	100.0	1005.2	203.4	9.1												
17/09/91	20:15	19:00	21:30	4	55	15.9	5	15.4	24.6	12.0	22.2	1.30			0.65	54.0	0.7	15.7				0.5		15.7	91.8	1012.6	293.7	13.1												
18/09/91	20:08	18:59	21:18	7	55	56.1	5	17.4	35.1	11.3	25.7	1.65			0.63	67.6	0.1	14.0				0.5		15.3	78.1	1012.9	289.6	12.8												
19/09/91	09:32	09:18	09:47	9	55	23.7		35.0			2.0					46.4									15.0	82.3	1014.5	268.4	10.2											
19/09/91	20:10	19:07	21:13	10	55	39.8	5	27.9	26.8	9.4	62.1	1.42	3.7	0.69	0.58	55.9		13.4				0.5			14.5	86.4	1013.0	260.7	10.7											
20/09/91	10:15	09:19	11:12	12	55	40.5	5	28.8	49.0	16.0	16.4	3.20		2.08	0.34	83.3	0.5	22.9				5.9	2.4	15.3	91.6	1014.0	278.8	7.6												
20/09/91	21:34	20:08	23:01	14	55	40.6	4	32.3	41.8	12.2	8.1	2.50	1.7	1.73	0.46	67.6	0.5	24.7				14.1	1.3	14.7	94.1	1016.0	254.0	4.4												
21/09/91	11:38	10:34	12:42	15	55	59.6	4	17.9	51.9	10.0	44.6	2.23		1.54	0.86	87.9	0.2	17.8				35.0	0.9	15.7	89.8	1011.6	185.5	11.6												
21/09/91	15:59	14:58	17:00	16	55	57.4	4	14.8	83.6	14.5	65.3	3.09	5.5	1.80	1.29	263.7	12.6	27.5	13.1	4.4		2.1	11.4	3.5	1.0	15.9	95.1	1007.7	173.5	15.1										
22/09/91	10:54	10:04	11:44	18	55	30.7	5	23.2	20.6	7.8	4.4	0.96	2.9	0.46	0.59	33.7	0.6	9.9				3.8	0.5																	
22/09/91	10:26	22:43	02:10	19	55	40.3	5	30.8	39.0	11.1	22.3	1.19	2.0	0.77	1.36	52.7	0.1	15.5				10.0	0.6		14.7	83.1	998.3	234.6	16.9											
2																																								

Zeit der Probenahme				Ort der Probenahme			Konzentrationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre (ng/m3)														Meteorologische Parameter																
Datum	Uhrzeit UTC	Anfang UTC	Ende UTC	Nose Nr.	Breite	Länge	Nr.29 ng/m3	Nr.38 ng/m3	Nr.40 ng/m3	Nr.41 ng/m3	Nr.55 ng/m3	Nr.62 ng/m3	Nr.84 ng/m3	Nr.88 ng/m3	Nr.70 ng/m3	Nr.73 ng/m3	Nr.48 ng/m3	Nr.83 ng/m3	Nr.77 ng/m3	Nr.80 ng/m3	Nr.91 ng/m3	Nr.100 ng/m3	Nr.101 ng/m3	Luft °C	Feuchte %	Druck hPa	Windr. m/s	Windg. m/s									
Sylt (Westerland)																																					
16/09/91	09:45	09:16	10:14	1	54	55.0	8	18.0	56.1	17.0	4.9	2.81	32.4	1.17	0.60	56.6	0.2								16.3	74.7		213.9	3.6								
16/09/91	17:41	16:53	18:30	2	54	55.0	8	18.0	36.3	9.9	16.5	1.72			0.47	48.6		1.4							15.8	81.0		193.0	5.0								
17/09/91	09:37	09:03	10:12	3	54	55.0	8	18.0	36.7	9.6	12.5	1.60		0.82		46.4	0.4	15.5							16.2	83.2		276.6	12.7								
17/09/91	10:16	09:03	11:29	5	54	55.0	8	18.0	43.8	15.9	11.7	2.28		1.90	0.60	63.8	0.5	39.5							16.3	84.3		242.2	7.1								
18/09/91	17:52	17:01	18:44	6	54	55.0	8	18.0	29.4	9.3	6.0	1.82		0.88	0.39	41.2	0.3	14.5							16.8	87.5		253.2	9.7								
19/09/91	09:18	09:02	09:35	7	54	55.0	8	18.0	43.3	10.3	19.0	2.08		0.77		72.7		2.0							15.9	69.2		259.6	8.2								
19/09/91	17:48	16:54	18:42	9	54	55.0	8	18.0	84.5	15.9	14.5	2.35		2.13	0.55	59.1	0.6	27.4							15.4	68.4		270.1	9.2								
20/09/91	10:08	09:03	11:14	12	54	55.0	8	18.0	50.7	14.8	18.6	2.47		3.7	1.78	0.89	68.5	0.5	27.2						15.4	84.6		282.3	7.1								
21/09/91	10:28	09:20	11:37	15	54	55.0	8	18.0	55.9	15.0	37.5	2.96		1.86	0.45	73.7	0.8	25.9							16.5	77.5		200.0	4.4								
21/09/91	18:01	16:56	19:07	16	54	55.0	8	18.0	230.1	15.3	35.9	4.96		11.1	2.85	145.8	1.1	28.3						4.2	17.2	1.6	16.8	71.1	137.0	4.1							
22/09/91	18:00	17:03	18:58	18	54	55.0	8	18.0	62.0	15.5	13.4	2.84		2.7	1.91	44.4	0.2	25.5							15.4	74.8		266.0	11.4								
23/09/91	09:49	09:03	10:36	21	54	55.0	8	18.0	46.5	6.0	12.2	0.78		2.06		58.5	0.2	14.2							14.4	67.0		262.5	11.8								
23/09/91	17:49	16:54	18:44	21	54	55.0	8	18.0	59.9	14.2	14.0	2.30		1.28	0.55	58.5	0.3	22.2							17.3	92.0		232.4	15.9								
24/09/91	10:04	08:58	11:10	23	54	55.0	8	18.0	31.2	12.2	76.2	2.20		1.48	0.90	51.6	0.3	22.2							16.4	79.8		213.1	2.6								
25/09/91	10:02	09:00	11:05	26	54	55.0	8	18.0	57.0	17.7	120.4	1.59		0.98	1.09	101.2	0.1	16.2							13.1	99.1		45.1	4.9								
26/09/91	10:03	09:01	11:05	27	54	55.0	8	18.0	48.0	13.4	110.8			1.09	1.26	208.4		27.4							0.5		1.5										
Mittelwerte:				Sylt (Westerland)			58.8	13.2	32.8	2.3	12.5	1.5	0.7	75.5	0.4	22.7	1.8		0.8	4.0	17.4	2.2	3.1	15.9	79.6		223.1	7.8									
Westerhever																																					
16/09/91	18:10	17:00	19:20	2	54	23.0	8	40.0	51.1	16.3	9.3	3.83		3.04	0.76	62.7	0.1	51.4							0.3		3.3	0.8	15.9	79.9	1007.1	210.1	4.3				
17/09/91	08:52	08:50	08:55	3	54	23.0	8	40.0		20.5	91.9	15.10				214.0		55.7								16.4	78.6	1002.7	291.9	10.3							
17/09/91	18:02	18:50	19:15	4	54	23.0	8	40.0		50.7	14.6	30.9	3.16	2.0	2.85	0.77	72.1	0.4	42.0						0.1		12.4	1.1	16.0	79.1	1005.2	288.9	12.1				
17/09/91	10:05	09:00	11:10	5	54	23.0	8	40.0		33.8	19.5	17.2	1.11		0.42		78.5	0.1	7.9						2.2	14.0	0.5	16.8	78.8	1009.4	261.4	6.1					
18/09/91	10:10	09:00	11:10	5	54	23.0	8	40.0		122.5	17.4	86.7	4.23	3.1	3.43	1.51	259.0	0.1	56.5						0.2	33.8	0.9	17.3	88.0	1008.3	254.9	7.8					
18/09/91	18:05	17:00	19:10	6	54	23.0	8	40.0		43.8	18.3	11.4	2.44		0.96		67.7	0.1	21.8						2.9	28.3	1.1	0.2	15.8	65.6	1009.3	277.9	5.5				
19/09/91	10:10	09:10	11:10	7	54	23.0	8	40.0		50.7	14.7	24.9	2.87		1.81	0.31	66.0	0.3	27.5						0.8	2.0	1.1	14.8	67.6	1007.6	296.8	5.8					
19/09/91	18:17	17:20	19:15	9	54	23.0	8	40.0		79.8	14.4	67.3	4.41	3.7	3.27	0.75	211.8	1.3	24.5						1.8	16.3	1.0	15.6	77.5	1007.7	303.4	5.6					
20/09/91	10:15	09:15	11:15	12	54	23.0	8	40.0		53.9	16.3	9.9	3.34		1.70		75.6	0.5	20.5									15.6	76.8	1009.7	307.4	5.2					
20/09/91	18:00	17:00	19:00	15	54	23.0	8	40.0		47.8	16.7	43.6	2.42		1.99	0.60	95.2		31.3									16.4	78.7	1009.4	204.2	5.4					
21/09/91	10:52	09:45	12:00	16	54	23.0	8	40.0		53.9	16.7	41.9	2.58		1.66	0.62	80.6	0.2	23.5						0.2		54.0		16.9	63.8	1004.0	155.7	4.8				
21/09/91	18:22	17:25	19:20	17	54	23.0	8	40.0		186.2	15.6	289.3	4.10	7.7	2.70	2.00	437.9	0.5	44.0						0.4		8.5	75.7	14.0	7.9	17.4	84.3	992.0	143.9	2.7		
22/09/91	10:07	09:10	11:05	17	54	23.0	8	40.0		63.2	18.0	16.2	1.80	5.9	0.66	1.15	86.3	0.1	16.9						1.5			15.5	0.6	15.4	76.5	993.9	180.4	9.0			
22/09/91	18:00	16:55	19:05	18	54	23.0	8	40.0		43.6	10.1	12.8	1.55	2.8	0.41		54.6	0.2	1.2						0.1	1.6	9.2	0.7	14.0	73.5	996.3	181.2	11.0				
23/09/91	11:05	09:45	12:25	20	54	23.0	8	40.0		43.6	10.1	12.8	1.55	2.8	0.41		54.6	0.2	1.2									14.2	73.0	998.4	181.8	8.7					
23/09/91	18:05	17:10	19:00	21	54	23.0	8	40.0		52.5	15.4	13.9	1.46		0.79	1.22	58.9	0.2	14.5									16.5	0.6	14.1	2.0	1.1	17.5	87.9	992.4	192.3	16.4
24/09/91	10:32	09:35	11:30	23	54	23.0	8	40.0		78.2	15.7	37.4	3.47		3.21	1.24	55.0	0.3	55.0										22.4	10.4	0.5						
Mittelwerte:				Westerhever			68.4	16.0	49.0	3.6	4.2	1.9	1.0	122.2	0.3	30.9	20.9	11.6	0.9	5.0	26.3	2.3	2.2	16.0	76.9	1003.3	233.3		7.6								
Westerhever																																					
Datum	Uhrzeit UTC	Anfang UTC	Ende UTC	Nose Nr.	Breite	Länge	Ozon ppb	NO ppb	NO2 ppb	CO ppb	SO2 ppb	CH4 ppm	THC ppm	Staub µg/m3	NH3 µg/m3																						
Westerhever																																					
16/09/91	18:10	17:00	19:20	2	54	23.0	8	40.0	16	6	9	1.7	0.96	1.96	2.01	12	4.18																				
17/09/91	08:52	08:50	08:55	3	54	23.0	8	40.0	29	6	6	1.7	0.91	1.90	1.93	4	2.61																				
17/09/91	18:02	16:50	19:15	4	54	23.0	8	40.0	27	5	6	1.4	0.65	1.89	1.93	11	2.83																				
18/09/91	10:05	09:00	11:10	5	54	23.0	8	40.0	26	5	4	2.6	0.71	1.90	1.95	6	2.24																				
18/09/91	18:05	17:00	19:10	6	54	23.0	8	40.0	25	6	12	63.2	1.35	1.95	2.02	34	2.70																				
19/09/91	10:10	09:10	11:10	7	54	23.0	8	40.0	38	5	3	2.1	0.74	1.92	1.97	6	2.53																				
19/09/91	18:17	17:20	19:15	9	54	23.0	8	40.0	31	5	4	1.2	0.39	1.90	1.95	10	2.61																				
20/09/91	10:15	09:15	11:15	12	54	23.0	8	40.0	34	5	2	7.8	0.51	1.89	1.94	8	2.30																				
20/09/91	18:00	17:00	19:00	15	54	23.0	8	40.0	28	5	2	2.6	0.46	1.88	1.93	8	2.50																				
21/09/91	10:52	09:45	12:00	16	54	23.0	8	40.0	38	5	3	40.7	1.51	1.92	1.97	10	3.76																				
21/09/91	18:22	17:25	19:20	17	54	23.0	8	40.0	33	5	9	97.9	2.47	1.99	2.06	31	4.44																				
22/09/91	10:07	09:10	11:05	17	54	23.0	8	40.0	33	6	14	267	2.58	2.12	2.22	48	4.25																				
22/09/91	18:00	16:55	19:05	18	54	23.0	8	40.0	28	5	4	10.2	0.23	1.85	1.90	6	3.14																				
23/09/91	11:05	09:45	12:25	20	54	23.0	8	40.0	41	4	3	20.8	0.22	1.85	1.89	7	2.30																				
23/09/91	18:05	17:10	19:00	21	54	23.0	8	40.0	39	4	3	22.3	0.22	1.85	1.89	12	2.27																				
24/09/91	10:32	09:35	11:30	23	54	23.0	8	40.0	9	6	6	74.9	4.76	1.79	1.84	18	4.18																				
Mittelwerte:				Westerhever			30	5	5	39	1.2	1.9	2.0	74	3.1																						

Tab. A3.6: Daten der Probennahmekampagne 6 (Nordsee-Experiment, Stationen: Sylt, Westerhever).

		Flüsse aus dem (-) / in das (+) Meerwasser (ng/m²·hr)								Luftaktivität (%)								Wasserkonzentrationen (J. Kuß - Mittelwerte)							
Datum	Uhrzeit UTC	Nr.38 ng/m²·hr	Nr.40 ng/m²·hr	Nr.41 ng/m²·hr	Nr.55 ng/m²·hr	Nr.62 ng/m²·hr	Nr.64 ng/m²·hr	Nr.65 ng/m²·hr	Nr.73 ng/m²·hr	Nr.38 %	Nr.40 %	Nr.41 %	Nr.55 %	Nr.62 %	Nr.64 %	Nr.65 %	Nr.73 %	Nr.38 ng/m³	Nr.40 ng/m³	Nr.41 ng/m³	Nr.55 ng/m³	Nr.62 ng/m³	Nr.64 ng/m³	Nr.65 ng/m³	Nr.73 ng/m³
25/03/91	19:06	-34.3	-216.0	0.9		1.6	8.5	-80.0	-109.1	49	13	228		188	778	27	45	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
26/03/91	12:41	-46.6	-405.8			9.7		-147.4	-179.0	58	2			416		20	46	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
26/03/91	18:31	-51.2	-374.6	1.3		3.5	4.3	-143.1	-168.9	51	3	217		221	320	16	45	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
Mittlere Ostsee		-44.0	-332.1	1.1		4.9	6.5	-123.5	-152.3	53	6	222		275	549	21	45	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
27/03/91	15:11	-30.4	-356.5	3.2	-22.4	5.2	20.0	-128.5	-158.6	74	17	353	73	262	1015	32	53	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
27/03/91	22:09	-1.3	-9.1	0.1	-0.2	0.1	0.8	-4.1	-7.5	67	40	296	93	226	1127	39	38	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
27/03/91	00:44	-1.6	-8.9	0.1	-0.4	0.1	0.6	-3.8	-6.4	56	33	233	86	193	983	37	40	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
28/03/91	12:49	-34.0	-344.7	1.9	-4.2	5.5	22.1	-98.4	-185.1	71	21	245	95	270	1093	49	47	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
28/03/91	23:36	-27.2	-277.0	1.5		6.7		-99.7	-41.3	65	3	278		413		22	82	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
Höndliche Ostsee		-18.9	-199.3	1.3	-6.8	3.5	10.9	-66.9	-79.8	67	23	281	87	273	1054	36	52	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
29/03/91	08:00	23.6	49.8	-1.5	-3.3	-12.5	61.2	129.1		67	81	287		266	1011	49	40	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
30/03/91	16:45	12.8	251.5	-3.5	40.9	-6.0	-8.0	90.3	31.4	82	6	540	20	399	684	24	85	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
01/04/91	09:52	-74.0	-653.1	4.8	-109.7	9.1	28.8	-229.9	-287.7	62	9	329	19	271	885	28	50	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
02/04/91	07:59	-114.8	-730.8	4.4	-144.5	10.7	42.9	-251.0	-428.5	49	13	279	9	271	1102	32	36	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
02/04/91	11:07	-90.4	-634.2	3.9	-109.2	10.0	32.3	-217.8	-316.5	53	11	288	19	288	990	31	44	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
Südliche Ostsee		-48.6	-343.3	1.6	-80.6	4.1	16.7	-109.4	-174.4	63	24	345	17	299	934	33	51	1863	6450	20	1229	54	36	3027	6033
04/04/91	22:46	-135.6	-135.9	-0.1		-10.3	19.7	-124.4	-706.5	31	29	94		45	538	34	20	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
05/04/91	04:26	-59.7	-22.8	0.1				-42.7	-297.4	26	71	108				44	18	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
05/04/91	06:16	-93.0	-73.9	0.5	-66.3	-7.3	14.4	-78.5	-513.7	31	44	127	13	44	563	39	16	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
05/04/91	23:56									48	70	140	15	67	652	66	26	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
06/04/91	07:39									45	44	166	17	72	631	45	24	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
Kattegat, Skagerrak		-96.1	-77.5	0.1	-66.3	-8.8	17.0	-81.9	-505.9	36	52	127	15	57	596	46	21	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
06/04/91	12:09									41	23	213		73	531	31	33	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
06/04/91	14:31									54	13	164		85		26	29	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
06/04/91	17:14	-144.9	-189.0	0.8	-109.8	-11.1	9.6	-164.4	-772.3	31	8	130	7	45	299	18	19	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
06/04/91	18:36	-148.3	-208.5	0.8	-129.2	-11.9	-5.3	-175.6	-847.8	36	8	127		46		20	18	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
06/04/91	20:01	-167.0	-214.7	-0.7	-131.2	-22.4	-5.4	-182.2		29	6	76				18		2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
06/04/91	22:31	-120.0	-167.3	1.6	-94.8	-8.4	13.7	-144.5	-711.1	37	11	165	12	54	412	21	17	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
Norwegische Rinne		-145.1	-194.9	0.6	-116.3	-13.4	3.2	-166.7	-777.1	38	11	146	9	61	414	23	23	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
07/04/91	09:44	-211.6	-238.1	0.9		-24.0	-4.6	-214.3	-1091.1	25	14	125		11	29	20	14	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
07/04/91	17:51	-352.1	-455.5	1.0		-26.8		-386.7	-1863.9	30	7	116		44		19	17	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
07/04/91	22:54	-354.3	-466.9	1.0		-25.7		-399.9	-1885.9	29	5	116		46		17	17	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
08/04/91	08:31	-245.4	-342.2	2.1		-19.5		-287.9	-1423.4	34	6	144		46		19	16	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
08/04/91	11:36	-145.4	-198.5	1.0		-11.5	6.7	-169.1	-818.5	33	6	137		44	234	18	16	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
08/04/91	17:06	-353.3	-440.3	0.1		-26.4		-376.5	-1821.2	25	4	102		41		16	14	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
09/04/91	11:06	-52.8	-66.6	0.3		-3.9	10.2	-59.2	-290.4	32	13	127		47	673	21	17	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
09/04/91	13:31	-59.3	-75.0	0.5		-4.5	7.9	-68.7	-346.3	35	15	141		48	483	21	15	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
Zentrale Nordsee		-221.8	-285.4	0.9		-17.8	5.1	-245.3	-1192.6	30	9	126		41	355	19	16	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
09/04/91	16:01	-66.5	-86.7	0.8	-53.5	-5.0	5.9	-77.1	-382.9	35	13	161	7	49	351	21	17	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
09/04/91	18:16	-51.0	-62.1	0.7	-37.4	-3.4	6.8	-57.1	-293.1	36	20	173	16	55	475	24	18	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
09/04/91	20:46	-53.3	-66.0	1.1	-38.6	-3.2	6.1	-59.6	-303.2	35	18	201	16	59	426	24	18	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
Südliche Nordsee (SW-Wind)		-57.0	-71.6	0.9	-43.2	-3.9	6.3	-64.6	-326.4	35	17	178	13	54	417	23	18	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
10/04/91	13:04	66.4	17.1	-2.6		3.5	-23.5	24.3	431.4	40	84	285		68	1020	77	14	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
10/04/91	15:54	-17.8	0.6	0.2		-1.3		-4.3	-103.0	28	103	159		46		81	7	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
Südliche Nordsee (SO-Wind)		24.3	8.9	-1.2		1.1	-23.5	10.0	164.2	34	94	222	ERR	57	1020	79	11	2873	2617	36	1507	287	67	2710	14199
10/04/91	22:59	-78.8	-279.8	-34.9		12.2	-214.4	-472.5		33	15	6		5	1271	23	15	2451	6371	757	2871	2461	22	5672	12725
11/04/91	01:21	-51.4	-190.1	-23.4		10.3	-139.5	-329.1		34	13	5		5	1601	24	11	2451	6371	757	2871	2461	22	5672	12725
11/04/91																									

FS Alkor	Datum	Uhrzeit UTC	Flüsse aus dem (-) / in das (+) Meerwasser (ng/n ² h ²)										Luftaktivität im Vergleich zur Massekonzentration (x)										Massekonzentrationen (für die Berechnungen zu Grunde ge-)															
			Nr.38 ng/n ² h ²	Nr.40 ng/n ² h ²	Nr.41 ng/n ² h ²	Nr.65 ng/n ² h ²	Nr.62 ng/n ² h ²	Nr.64 ng/n ² h ²	Nr.65 ng/n ² h ²	Nr.73 ng/n ² h ²	Nr.38 x	Nr.40 x	Nr.41 x	Nr.65 x	Nr.62 x	Nr.64 x	Nr.65 x	Nr.73 x	Nr.38 ng/m ³	Nr.40 ng/m ³	Nr.41 ng/m ³	Nr.65 ng/m ³	Nr.62 ng/m ³	Nr.64 ng/m ³	Nr.65 ng/m ³	Nr.73 ng/m ³	Nr.38 ng/m ³	Nr.40 ng/m ³	Nr.41 ng/m ³	Nr.65 ng/m ³	Nr.62 ng/m ³	Nr.64 ng/m ³	Nr.65 ng/m ³	Nr.73 ng/m ³				
	16/09/91	21:30	-300,0	-327,0	-6,9	-55,8	-66,5	23,2	0,4	-1855,4			22,2	29,2	45,1	18,8	21,7	233,0	100,6	17,3		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	17/09/91	13:15	-328,4	-501,0	-9,1	-58,6	-79,8	3,4	-37,5	-1867,0			24,7	4,2	36,7	21,9	17,0	117,1	50,2	17,6		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	17/09/91	21:30	-64,8	-95,9	-1,7	-12,5	-14,5	1,2	-4,4	-360,5			28,2	7,6	41,6	16,3	23,8	131,5	70,3	22,1		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	18/09/91	08:30	-165,2	-248,4	-3,3	-30,9	-37,3	0,7	-9,5	-1028,5			23,2	3,2	33,2	16,6	21,3	107,0	74,4	8,0		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	18/09/91	16:30	-179,3	-258,1	-4,9	-29,4	-42,6	2,2	-24,9	-1006,0			17,2	0,6	30,9	21,0	10,7	77,6	33,4	10,6		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	18/09/91	20:30	-154,7	-235,4	-3,8	-20,2	-35,4	4,1	-21,2	-862,9			21,7	0,6	41,8	40,5	15,9	148,0	37,9	15,9		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	18/09/91	04:30	-166,2	-257,6	-4,9	-37,5	-40,4	1,8	-22,8	-1000,1			23,6	1,4	31,3	16,9	15,9	118,7	40,5	11,7		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	19/09/91	13:45	-164,6	-273,1	-3,3	-33,2	-40,4	1,0	-5,8	-998,5			25,3	2,1	37,4	16,9	0,0	25,8	203,8	39,9	17,4		1671	1867	54	269	385	77	285	9529								
	19/09/91	20:15	-145,7	-198,6	-3,2	-29,1	-27,6	8,1	-17,5	-671,7			33,6	2,0	43,2	0,0	25,8	203,8	39,9	23,5		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	20/09/91	06:45	-36,9	-53,3	-0,9	-6,8	-8,0	0,2	-4,6	-285,2			23,5	7,7	43,8	17,6	24,5	89,0	44,7	17,7		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	20/09/91	13:10	-5,4	-7,0	-0,1	-1,0	-1,1	0,1	-0,6	-142,5			17,8	10,3	41,4	14,9	22,3	76,1	49,7	16,7		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	20/09/91	20:45	-25,4	-32,2	-0,4	-5,1	-5,7	3,6	0,6	-142,5			30,2	24,1	69,9	18,1	29,4	315,4	109,8	25,0		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	21/09/91	05:00	-120,4	-146,0	-0,6	-2,6	-22,0	13,3	9,2	-1043,8			6,1	5,0	33,1	88,3	21,9	21,6	47,7	26,3		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	21/09/91	13:00	-195,2	-248,9	-3,2	-32,5	-41,5	13,3	9,2	-1209,7			24,8	20,0	62,2	27,2	27,4	213,6	120,6	22,6		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	21/09/91	01:40	-223,6	-248,9	-3,5	-32,6	-53,6	13,3	24,1	-1209,7			23,8	27,8	43,2	29,5	27,1	200,8	147,6	20,6		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	22/09/91	01:12	-65,5	-24,0	-0,3	-3,5	-50,9	60,1	-0,7	-32,6	-1458,9			28,6	6,7	72,5	18,2	24,7	95,9	47,8	22,4		1671	1867	54	269	385	77	285	9529								
	22/09/91	13:52	-352,7	-533,0	-5,4	-65,7	-81,0	27,7	-45,7	-2065,0			28,6	6,7	66,5	22,7	25,5	224,0	46,5	19,5		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	23/09/91	06:45	-215,2	-323,1	-5,8	-38,8	-54,1	-1,5	-27,1	-1216,6			22,0	2,2	36,0	18,1	10,9	87,9	43,1	10,9		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	23/09/91	13:45	-176,9	-252,3	-4,3	-31,4	-46,0	21,8	-15,6	-1113,0			27,7	13,9	46,4	25,4	14,5	296,8	63,1	12,4		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	23/09/91	20:02	-272,2	-270,8	-5,2	-54,6	-49,8	62,9	32,9	-2718,0			25,8	38,4	56,6	13,5	38,4	478,1	126,3	15,9		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	23/09/91	00:15	-496,6	-528,1	-11,4	-87,9	-102,6	32,9	-36,2	-2718,0			16,0	25,4	41,3	13,5	21,2	223,3	64,5	11,5		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	24/09/91	14:00	-472,5	-643,2	-10,3	-83,3	-100,5	30,5	-44,5	-2487,8			22,4	11,8	48,0	20,4	25,0	201,0	57,7	15,0		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	24/09/91	18:55	-355,0	-513,6	-9,0	-61,4	-86,8	23,1	-43,7	-2158,9			27,3	12,3	44,0	26,9	19,4	204,5	48,1	14,9		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	25/09/91	07:02	-44,5	-56,1	-0,8	-7,0	-11,5	27,1	1,7	-335,2			41,1	38,0	74,2	48,1	31,0	895,4	112,8	14,5		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
	26/09/91	08:00	-140,8	-175,7	-2,8	-27,7	-32,4	3,1	-5,3	-816,1			26,9	23,9	56,3	16,5	23,6	135,1	84,1	18,4		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									
Mittelwerte:			-179,8	-245,2	-4,0	-30,5	-40,4	11,3	-12,1	-1012,4			23,6	13,1	48,7	24,7	22,1	205,9	70,2	17,2		1671	1867	54	269	385	77	285	9529									

Mittelwerte:

Anteil des Air-Sea-Exchange (Küste-FS Alkor-Mischungshöhe) an Gesamtkonzentration (ng/n³)

(Fluorid)isotop, Nitrogen, Sauerstoff und Iod (in % der Isotopzusammensetzung)											
HR-38	Nr.40	Nr.41	Nr.65	Nr.62	Nr.64	Nr.65	Nr.73				
ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³				
2,73	2,97	0,06	0,51	0,60	-0,21	-0,00	15,04				
2,14	3,27	0,06	0,38	0,39	-0,02	0,24	12,17				
1,75	2,59	0,04	0,34	0,39	-0,03	0,12	8,45				
2,54	3,81	0,05	0,47	0,57	-0,01	0,15	15,78				
1,98	2,85	0,05	0,32	0,47	-0,02	0,27	11,10				
1,16	1,76	0,03	0,15	0,26	-0,03	0,16	6,46				
1,13	1,75	0,03	0,15	0,26	-0,03	0,16	6,46				
1,41	2,35	0,03	0,29	0,35	-0,01	0,13	5,81				
1,19	1,62	0,03	0,19	0,22	-0,01	0,14	5,47				
1,02	1,48	0,02	0,14	0,19	0,22	0,01	1,16				
1,23	2,30	0,01	0,04	0,05	0,09	0,02	1,72				
1,56	2,03	0,02	0,31	0,35	-0,22	-0,04	8,89				
2,17	2,63	0,05	0,05	0,40	-0,18	-0,13	14,15				
2,65	3,37	0,04	0,44	0,56	-0,23	-0,41	20,41				
3,77	4,29	0,09	0,60	0,90	-0,18	-0,13	24,11				
1,01	1,54	0,01	0,19	0,23	-0,00	0,12	5,56				
0,94	1,48	0,01	0,18	0,22	-0,07	0,12	5,53				
0,95	1,43	0,03	0,17	0,24	-0,01	0,12	5,65				
1,11	1,58	0,03	0,20	0,29	-0,14	0,10	6,98				
2,37	2,35	0,05	0,47	0,43	-0,55	-0,14	13,93				
3,21	3,41	0,07	0,57	0,66	-0,21	0,23	17,55				
0,96	1,35	0,02	0,13	-0,01	-0,06	0,09	5,65				
0,79	1,10	0,02	0,13	0,19	-0,05	0,05	4,61				
0,63	0,58	0,01	0,07	0,12	-0,28	-0,02	3,48				
0,65	0,79	0,01	0,12	0,15	-0,01	0,02	3,67				
1,45	1,98	0,03	0,25	0,33	-0,09	0,10	8,17				
Mittelwerte:											

		Flüsse aus dem (-) / in das (+) Meerwasser (ng/m ² hr)							Luftskittigung (%)							Wasserkonzentrationen (J. Kuß - Mittelwerte)						
Datum	Uhrzeit UTC	Nr.40 ng/m ² hr	Nr.41 ng/m ² hr	Nr.55 ng/m ² hr	Nr.62 ng/m ² hr	Nr.64 ng/m ² hr	Nr.65 ng/m ² hr	Nr.73 ng/m ² hr	Nr.40 %	Nr.41 %	Nr.55 %	Nr.62 %	Nr.64 %	Nr.65 %	Nr.73 %	Nr.40 ng/m ³	Nr.41 ng/m ³	Nr.55 ng/m ³	Nr.62 ng/m ³	Nr.64 ng/m ³	Nr.65 ng/m ³	Nr.73 ng/m ³
30/06/92	11:39	-96.6	-4.6				-65.5	-812.7	1.0					7.8	1.3	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
30/06/92	13:15	-14.3					-8.4	-117.0	3.9					20.5	4.8	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
30/06/92	14:25	-193.4	-8.9	-171.9	-104.7	-82.2	-126.2	-1626.5	4.1	3.4	6.4	4.7	8.8	12.3	2.4	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
01/07/92	11:26	-336.5	-15.1		-193.9	-136.6	-216.0	-2885.8	7.5	9.3		2.1	16.0	16.8	4.1	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
01/07/92	16:51	-134.4					-93.2		7.1					9.7		3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
01/07/92	17:08	-74.4					-50.6		3.2					7.7		3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
03/07/92	11:37	-10.2	-0.3	-9.0	-5.2	-4.3	-7.0	-79.0	0.8	35.1	3.5	7.7	7.0	4.4	7.1	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
03/07/92	11:47	-10.2	-0.4		-5.4	-4.4	-7.1	-82.0	0.6	16.4		2.8	5.1	3.3	3.6	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
03/07/92	13:22	-9.9					-7.1		3.3					3.4		3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
04/07/92	12:00	-73.0	-2.5		-37.6		-50.4	-588.0	0.6	25.5		6.0		3.7	3.1	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
04/07/92	10:37	-10.6	-0.5		-5.7	-4.5	-7.4	-86.5	0.2	4.3		0.9	4.1	1.7	1.1	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
05/07/92	11:35	-642.5	-26.6	-577.1	-343.6	-256.2	-444.8	-5150.9	0.4	9.7	1.8	2.2	11.2	3.3	3.4	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
04/07/92	14:08	-73.3	-3.2		-39.5		-51.5	-597.5	0.2	4.1		1.1		1.6	1.5	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
05/07/92	12:10	-644.1	-25.2		-339.2	-258.8		-5212.3	0.2	14.4		3.4	10.2		2.3	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
06/07/92	12:28	-229.3	-10.3	-208.5	-125.1		-161.7	-1903.3	1.9	3.7	2.1	1.7		3.0	1.5	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
06/07/92	11:22	-232.6	-9.9		-124.8		-160.8	-1894.6	0.5	7.2		1.9		3.6	2.0	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
06/07/92	13:01	-315.0	-4.1	-258.9	-145.3	-39.7	-218.0	-2539.8	1.1	72.0	10.8	16.2	72.1	4.0	3.5	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
06/07/92	14:25	-400.9	-12.4				-281.3		0.6	32.8				2.1		3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
06/07/92	14:57	-394.6	-1.8		-184.5	-91.2	-276.8	-3254.4	1.9	90.3		15.7	49.2	3.5	2.1	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
06/07/92	15:25	-383.0					-283.2		4.7					1.2		3520	170	3220	2150	1720	2660	34260
		-214.0	-8.4	-245.1	-127.3	-97.6	-132.5	-1788.7	2.2	23.4	4.9	5.1	20.4	6.0	2.9	3520	170	3220	2150	1720	2660	34260

Tab. A3.9: Air-Sea Exchange Berechnungen für die Probennahmekampagne 8 (Ostsee'92) (Daten siehe Tab.A3.4).

Substanzen

Probennahmekampagne 1 (Kieler Förde und Bucht)	Nr.29	Nr.26	Nr.29	Nr.38	Nr.40	Nr.41	Nr.55	Nr.62	Nr.64	Nr.65	Nr.73	Nr.70	Nr.77	Nr.80	Nr.90	Nr.91	Nr.100	Nr.101
	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv	pptv
Winter '90/91: Kieler Bucht und Förde				1.37				0.86		0.23	54.06	3.52	0.51					
Mai '91: Kieler Bucht und Förde	0.22	22.30	17.65	1.34	5.31	0.19	0.61	0.19	0.12	45.22	1.61	0.08	0.40	0.99	1.78		0.76	
Juni '91: Kieler Bucht und Förde	0.27	18.78	20.35	1.06	24.00	0.12	0.42	0.11	0.15	48.27	0.75	0.11	0.43	1.02	2.21	5.78	1.20	0.05
August '91: Kieler Bucht und Förde		7.93	8.46	1.18	17.56	0.17	0.47	0.23	0.12	25.47	1.86	0.05	0.24	0.83		3.70	0.12	0.21
Probennahmekampagne 2 (FS Altona - Seeresse Nr.17)																		
März '91: Mittlere Ostsee	0.19	22.15	20.04	1.62	10.50	0.21		0.23	0.11	23.26	2.13		0.12			2.03		0.13
März '91: Nördliche Ostsee	0.29	31.81	31.03	1.84	36.40	0.24	2.64	0.20	0.18	35.39	2.22	0.11	0.47	0.88	0.92	3.58		
März '91: Südliche Ostsee	0.30	27.76	26.94	1.83	38.68	0.31	0.98	0.24	0.18	34.75	2.27	0.23	0.27	0.88		3.78	0.98	
März '91: Kiel	0.55		17.91	1.27	25.37	0.18	0.35	0.18	0.14	80.56	1.30	0.23	0.20	0.26			0.86	
April '91: Kattogatt, Skagerrak	0.44	28.75	28.90	1.67	37.06	0.21	0.57	0.24	0.21	44.46	2.27	0.30	0.34				1.17	
April '91: Norwegische Rinn	0.28	26.86	21.80	1.76	7.84	0.24	0.42	0.25	0.15	21.78	2.46	0.14	0.22					
April '91: Zentrale Nordsee	0.62	30.41	22.07	1.74	7.54	0.26		0.22	0.15	22.50	2.11	0.10	0.37					
April '91: Südliche Nordsee (Sk-Hind)	0.32	24.15	25.80	1.95	14.29	0.35	0.63	0.28	0.18	26.81	2.28	0.25	0.25	0.76			0.97	
April '91: Elbmündung (Sk-Hind)	0.93	46.12	82.70	2.41	42.77	0.38	3.19	0.32	0.22	67.67	1.68	1.04	2.26	7.06			2.01	
Probennahmekampagne 3r (Sylt - Nordseeküste)																		
Juni '91: Sylt			11.63	1.01	9.61	0.10	0.90	0.07	0.07	12.81	0.74	0.07	0.33		1.64	3.35	0.78	0.12
Juli '91: Sylt			16.98	1.47	12.08	0.25	2.04	0.43	0.14	16.42	2.29	0.06	0.42		2.64	4.60	0.34	0.12
August '91: Sylt			10.03	1.38	5.02	0.18	4.38	0.27	0.15	10.74	2.39	0.03	0.16	0.84	1.55	3.46	0.17	
April '92: Sylt		21.86	28.27	1.25	16.40	0.10	1.56	0.25	0.07	23.66	1.99	0.03	0.13	3.44		1.60	0.95	0.64
Mai '92: Sylt		26.39	15.99	1.21	3.17	0.15	0.94	0.25	0.08	12.71	1.91	0.27	0.29			1.29	0.64	0.14
Juni/Juli '92: Sylt		18.51	12.46	1.71	4.77	0.21	1.54	0.39	0.26	10.30	3.45	0.57	0.15			2.18	0.72	0.46
Probennahmekampagne 4 (schwedische Inselküste)																		
Juli '91: schwedische Inselküste (Göteborg)		10.68	20.11	1.49	11.72	0.74	0.65	0.56	0.15	17.15	2.84	0.01	0.38			8.09	18.18	0.19
Juli '91: schwedische Inselküste (Sk-B)	0.04	5.86	9.88	2.74	1.09	0.13	0.21	0.76	0.07	11.47	8.27	0.01	0.15		1.41		9.04	
Probennahmekampagne 5r Arktischer Ozean																		
August/September '91: Arktis	6.13	38.29	10.71	1.46	2.21	0.32	0.30	0.17	0.05	6.70	1.71	0.06	0.04					
Probennahmekampagne 6r Nordsee-Experiment NDE																		
September '91: Zentrale Nordsee (FS Altona)			12.27	1.26	13.01	0.24	0.36	0.25	0.17	14.11	2.48	0.08	0.14	0.34		2.92	0.22	0.10
September '91: Zentrale Nordsee (FS Belgica)			9.38	1.32	6.11	0.28	0.55	0.12	0.10	10.91	1.55	0.17		0.48	3.35	2.61	0.16	0.11
September '91: Forschungsplattform Nordsee			18.83	1.80	17.75	0.20	0.44	0.15	0.10	13.84	1.66	0.02	0.16	0.36	2.24	4.09	0.22	0.17
September '91: Sylt			14.30	1.83	6.00	0.34	2.19	0.18	0.09	10.95	2.16	0.06	0.11	0.65	1.35	2.85	0.29	0.41
September '91: Hatteras			16.43	2.21	8.97	0.53	0.74	0.22	0.13	17.73	2.94	0.04	0.13	0.82	1.91	4.31	0.31	0.29
Probennahmekampagne 7 (Förde-Experiment)																		
März '92: nördliche Ostsee	1.51	20.97	45.98	1.65	24.41	0.81	5.80	0.25	0.20	34.67	2.32	0.05	0.44			3.90	2.24	5.04
März '92: Kieler Förde - Leuchtfeuer Sk-B		36.18	43.22	1.53	19.20	0.45		0.33	0.57	38.91	3.09	0.51	0.22				0.98	0.44
Probennahmekampagne 8 (Ostsee - FS Altona-Seeresse)																		
Juli '92: Kieler Bucht	0.33		17.47	1.04	10.10	0.13	1.47	0.28	0.29	35.07	2.12	1.34	1.57		0.77	2.16	2.28	0.08
Juli '92: Mittlere Ostsee	0.63		13.30	0.91	3.85	0.27	0.48	0.22	0.15	8.27	1.66	0.09	1.15			0.36	0.13	0.19
Probennahmekampagne 9 (Kontinenz)																		
Mai '92: Tälische Gegend in Nordrhein-Westf		14.17	19.51	1.78	44.78	0.06	0.99		0.14	90.78	1.44	0.92	0.19	0.93			0.93	0.43
August '92: Industrieregion in Sachsen (Bitterf)	1.86	188.98	43.14	1.77	84.08	2.91			0.88	138.96	2.36	1.84	5.05	3.84	4.13	10.59	3.52	1.28

Tab.A3.10: Atmosphärische Konzentrationen (pptv) der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe während der einzelnen Phasen der 9 Probennahmekampagnen.

Korrelationsmatrix der Atmosphärendaten, während der
Meßkampagnen (Korrelationen > 0,7, Beobachtungen > 3)

Substanzen und Parameter													
	23	30	40	41	55	62	64	65	73	Temp	Druck	Windr.	
Substanzen und Parameter	30	0,78(24)/8 0,85(14)/7 0,85(21)/5 -0,75(28)/5 0,77(30+31)/13 0,96(32+33)/4											
	40	0,81(4)/8 0,71(17+18+19)/10 0,94(27)/14 0,75(30+31)/13	0,95(16)/3										
	41	0,97(4)/8 0,83(9)/5 0,83(13)/8 0,74(14)/5 -0,92(21)/5 0,83(25)/15 0,91(25)/10	0,85(2+3)/8 0,70(5,6,7)/12 0,71(14)/8 0,79(24)/8 -0,94(28)/4	0,91(4)/8 0,72(10,11,12)/14 -0,83(25)/4 0,74(29)/4									
	55		0,78(2+3)/5 0,33(28)/4	0,78(4)/5 0,82(10,11,12)/5 0,98(15)/4 0,90(17,18,19)/4 0,72(27)/8 0,90(30,31)/4	0,90(2+3)/5 0,94(4)/5 0,82(10,11,12)/5								
	62	0,74(2+3)/8 0,75(13)/8	0,82(2+3)/8 -0,86(4)/5 0,71(9)/4 0,74(13)/9 0,72(14,15,16)/19 0,79(17,18,19)/8 0,85(24)/14	0,74(16)/5	0,95(2+3)/8 0,85(13)/9 0,98(14)/8 0,88(24)/14 0,93(27)/15 0,93(30,31)/11	0,94(2+3)/5 -0,83(5,6,7)/8 0,91(10,11,12)/5							
	64	0,78(5+6+7)/11 -0,71(9)/4 0,79(23)/25 0,85(27)/10 0,98(32+33)/3	-0,82(9)/4 -0,75(13)/8 0,84(17,18,19)/6 0,85(25)/10 -0,64(26)/4 0,85(30,31)/7	0,71(3)/7 0,71(23)/24 0,83(26)/13 0,72(27)/11 0,78(30,31)/7	0,71(14)/5 0,75(17,18,19)/8	0,90(10,11,12)/5 0,72(17,18,19)/5 -0,88(22)/5 0,72(27)/5	-0,96(9)/4 0,73(10,11,12)/10 0,91(16)/5 0,76(14,15,16)/17 0,84(17,18,19)/7						
	65	0,75(17+18+19)/10 0,78(22)/16 0,88(24)/15 0,95(27)/14 0,79(32+33)/4	0,90(21)/8	0,70(5,6,7)/13 0,75(9)/5 0,91(10,11,12)/17 0,86(13)/8 0,82(17,18,19)/10 0,81(23)/25 0,95(27)/15 0,70(28)/6	0,83(10,11,12)/10 0,82(22)/12 0,98(29)/3	0,73(2+3)/5 0,94(4)/5 0,83(10,11,12)/5 0,87(17,18,19)/5 0,98(30,31)/4	0,92(16)/6	0,76(5,6,7)/11 -0,32(15)/5 0,72(16)/8 0,70(26)/11 0,71(27)/11 0,83(30,31)/7 0,94(32,33)/4					
	73	-0,88(21)/2	0,89(2+3)/8 0,80(17,18,19)/10 0,87(24)/15	0,85(4)/8 -0,72(21)/8	0,91(2+3)/8 0,73(4)/6 -0,82(9)/5 0,75(13)/8 0,87(21)/6 0,95(24)/15 0,79(30,31)/11	0,93(2+3)/5 0,92(16)/5 0,75(15)/4 0,98(28)/4	0,95(2+3)/8 0,92(16)/5 0,90(17,18,19)/6 0,93(24)/14 0,83(25)/15 0,88(27)/15 0,79(30,31)/11	0,96(14)/3 0,73(17,18,19)/8	0,72(4)/5 -0,86(17,18,19)/10 0,94(32,33)/4				
	Temp		-0,82(2+3)/8	0,89(4)/6	0,78(4)/6 0,71(25)/25	0,97(30,31)/4	-0,71(2+3)/8 0,95(16)/6 0,78(14,15,16)/19 0,82(17,18,19)/8	0,95(16)/8	0,75(4)/6 0,78(29)/5 0,85(30,31)/18	0,99(41)/6 -0,79(28)/4 0,85(29)/11			
	Druck			-0,75(4)/6	-0,81(2+3)/8	-0,71(27)/5 -0,96(30,31)/4	-0,70(2+3)/8	0,82(10,11,12)/4		-0,79(4)/6	-0,71(5,6,7)/11 0,73(29)/4		
	Windr.	-0,78(13)/7 -0,71(24)/15		-0,72(25)/11	-0,74(13)/7 0,85(14)/6 0,79(25)/12	-0,70(17,18,19)/5 -0,78(22)/5 -0,72(27)/6	-0,86(16)/6	-0,53(16)/6	-0,88(26)/16	0,78(29)/12	-0,97(16)/10 0,81(29)/11	0,71(27)/16 -0,30(28)/5 0,73(29)/4	
	Windge.	0,89(4)/5 -0,88(29)/10	0,80(16)/10	0,72(2+3)/8 0,87(4)/6 -0,79(10,11,12)/15 0,54(16)/9 -0,79(17,18,19)/17 0,72(29)/11	0,95(4)/6 0,73(15)/8 0,95(29)/11	0,84(4)/5 -0,72(26)/4 -0,76(27)/6		-0,68(10,11,12)/5 0,93(4)/5 0,72(16)/10	0,85(4)/5	0,94(4)/6 0,96(5,6,7)/11 -0,71(13)/7 -0,71(25)/25 0,89(28)/5 -0,71(29)/4	-0,77(5,6,7)/11 -0,84(10,11,12)/15 -0,71(13)/7 -0,71(25)/25 0,89(28)/5 -0,71(29)/4	-0,84(26)/5	

Beispiel: 0,81(23)/25 bedeutet, der vertikale
und horizontale Parameter zeigten
eine Korrelation von 0,81 während
des Probennahmekampagneabschnittes
23 (Meßkampagne 6, FS Alkor, Tabelle
im Text); 25 Meßwertepaare wurden
berücksichtigt.

Tab. A3.11: Korrelationen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe während der Probennahmekampagnen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J.C. Duinker, der es mir ermöglichte, diese Arbeit im Rahmen des gemeinschaftlich geplanten BMFT-Projektes "Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre und dem Meerwasser der Ostsee, der Nordsee und des europäischen Nordmeeres (Bestandsaufnahme, Herkunftsbestimmung, Massenbilanzen)" sehr selbständig durchzuführen und ihren Fortgang stets hilfsbereit und mit wertvollen Anregungen unterstützte.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. O. Schrems für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Joachim Kuß danke ich für das kollegiale Arbeitsklima und die anregenden Diskussionen während unserer dreijährigen Zusammenarbeit.

Ich möchte mich bei Herrn Arne Körtzinger für den fröhlichen, konstruktiven Gedankenaustausch, die engagierte Bereitschaft, mir stets mit Rat und Tat zur Seite zu stehen, und für die Luftprobennahme in der Arktis bedanken. Herrn Dr. Uwe Schüßler danke ich für die wertvollen Hilfen bei Programmierproblemen und für die wissenschaftlichen Diskussionen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Frau Karin Przygodda für die beständige freundschaftliche und praktische Hilfe während der gesamten Zeit meiner Dissertation sowie für die Probennahme in Westerhever bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. Michael Schulz für die gute Zusammenarbeit im Nordsee-Experiment '91, wodurch mir der Einblick in die atmosphärenchemische Praxis möglich wurde. Herrn Dr. G. Gassmann danke ich für die analytische und wissenschaftliche Grundausbildung und für die Standardverbindungen. Herrn Gert Petrick danke ich für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft in analytischen Fragen und für die Unterstützung beim Aufbau der Analytik. Herrn Meeno Schrader und Herrn Dr. Clemens Simmer gilt mein Dank für die freundliche meteorologische Beratung. Vielen Dank an Frau Birgit Hüssel für die Sylter Probennahmen und für die Hilfe bei den Analysen. Frau Ute Weidinger danke ich sehr herzlich für das intensive Korrekturlesen.

Ein Dank geht an alle Mitarbeiter der Abteilung Meereschemie, die mir mit einer offenen und herzlichen Arbeitsatmosphäre bei der Durchführung der Arbeit behilflich waren. Den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt danke ich für die Fertigung vieler Gerätekomponenten. Der hilfsbereiten Mannschaft des Forschungsschiffes "Alkor" möchte ich für die kräftige Hilfe bei der Probennahme während der Seereisen herzlich danken.

Hartmut danke ich sehr für die tatkräftige Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertationsschrift selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und daß die Arbeit weder ganz, noch teilweise einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen hat, veröffentlicht worden ist oder zur Veröffentlichung eingereicht worden ist.

Kiel den 7. April 1994

Birgit Quack

Birgit Quack